



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUKAS GOMES GADELHA VIEIRA SANTOS

**AVALIAÇÃO DO APORTE E DISTRIBUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA
EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO
FRANCISCO USANDO BIOMARCADORES LIPÍDICOS**

***LIPID BIOMARKER-BASED ASSESSMENT OF ORGANIC MATTER
SOURCES AND DISTRIBUTION IN SURFACE SEDIMENTS FROM SÃO
FRANCISCO RIVER ESTUARY***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUKAS GOMES GADELHA VIEIRA SANTOS

**AVALIAÇÃO DO APORTE E DISTRIBUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA
EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO
FRANCISCO USANDO BIOMARCADORES LIPÍDICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre

***LIPID BIOMARKER-BASED ASSESSMENT OF ORGANIC MATTER
SOURCES AND DISTRIBUTION IN SURFACE SEDIMENTS FROM SÃO
FRANCISCO RIVER ESTUARY***

Dissertation presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe as partial fulfillment to obtain the degree of Master of Science in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S237a Santos, Lukas Gomes Gadelha Vieira
Avaliação do aporte e distribuição da matéria orgânica em sedimentos superficiais do estuário do Rio São Francisco usando biomarcadores lipídicos / Lukas Gomes Gadelha Vieira Santos ; orientador Marcelo da Rosa Alexandre - São Cristóvão, 2019.
138 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Marcadores bioquímicos. 3. Rios - Brasil. 4. Poluição ácida de rios, lagos, etc. 5. Sedimentos fluviais. I. Alexandre, Marcelo da Rosa orient. II. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Lukas Gomes Gadelha Vieira Santos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 29/08/2019.

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Sandro Navickiene
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Haroldo Silveira Dorea
Departamento de Química - UFS

RESUMO

O Rio São Francisco tem sido amplamente afetado pela presença de atividades antropogênicas, como a redução do fluxo de água da bacia devido à presença de reservatórios e hidrelétricas, o despejo de efluentes domésticos, atividades agrícolas e atividades de embarcação para propósitos econômicos e de subsistência. Essas atividades vêm introduzindo diversos poluentes no estuário, que podem representar um risco ecológico não somente para a biota, mas também para os habitantes que vivem naquela região. Portanto, esse estudo teve como objetivo avaliar a origem e distribuição da matéria orgânica sedimentar no estuário do Rio São Francisco usando biomarcadores lipídicos. Para isso, vinte e duas amostras foram coletadas em dois períodos: Período seco e período chuvoso em 2013. A avaliação dos biomarcadores nos sedimentos foi realizada utilizando a extração em banho ultrassônico e cromatografia gasosa hifenizada à espectrometria de massas. As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras variaram de $0,50 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,94 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e os ácidos graxos variaram de $17,96 \text{ ng g}^{-1}$ a $40,61 \text{ ng g}^{-1}$ e de $1,63 \mu\text{g g}^{-1}$ a $1,54 \mu\text{g g}^{-1}$. Foi observada uma predominância de alcanos originados de plantas terrestres nos dois períodos, enquanto que a distribuição de HPA indicou que a queima de combustíveis fósseis e incêndios não naturais vêm introduzindo esses contaminantes no estuário. Por outro lado, a distribuição de ácidos graxos indicou que a matéria orgânica, que está majoritariamente associada a fontes terrestres, tem sido constantemente reciclada por microorganismos. Além disso, despejo incorreto de efluentes domésticos foi observado em áreas próximas a Brejo Grande e ao Povoado Cabeço. Embora as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos desse estudo tenham sido menores que as encontradas em outros sistemas estuarinos impactados por atividades antropogênicas ao redor do mundo, o benzo[a]pireno, um composto comprovadamente carcinogênico, apresentou a maior concentração dentre os HPA. A presença desse composto pode representar um risco crônico para a biota do estuário do Rio São Francisco.

Palavras chave: Biomarcadores lipídicos, Estuário do Rio São Francisco, Sedimentos, Matéria orgânica sedimentar, CG-EM.

ABSTRACT

*São Francisco River has been widely affected due to the presence of several anthropogenic activities such as the reduction of water flux by dams and reservoirs along the basin, incorrect discharge of wastewater, agriculture and boating activities for economic and subsistence purposes. These activities have been introducing several pollutants in the São Francisco River Estuary, which might represent a risk not only for the biota but also for the inhabitants who live in the area. Thereby, this study aimed to evaluate the origin and distribution of the sedimentary organic matter in the São Francisco River Estuary using lipid biomarkers. Twenty two sediment samples were collected in two periods: dry and rainy season of 2013. The lipid biomarker-based assessment was performed by applying ultrasonic extraction and gas chromatography coupled with mass spectrometry. Aliphatic hydrocarbon concentrations ranged from $0.50 \mu\text{g g}^{-1}$ to $0.94 \mu\text{g g}^{-1}$, whereas polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids ranged from 17.96 ng g^{-1} to 40.61 ng g^{-1} and $1.63 \mu\text{g g}^{-1}$ to $1.54 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The *n*-alkanes distribution showed the predominance of hydrocarbons originated from terrestrial plants in the two seasons, whereas PAH might be introduced in the estuary by fossil fuel combustions and wildfire. Fatty acid distributions indicated that the organic matter, which is mainly originated from terrestrial sources, has been constantly recycled by microorganisms. Furthermore, incorrect discharge of wastewater was observed in some areas near Brejo Grande and Povoado Cabeço. Although polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations found in this study were lower in comparison with other highly impacted estuarine systems worldwide, benzo[a]pyrene, a compound known by its carcinogenic potential, was the most abundant PAH in the two periods, which might represent a chronic risk to the biota in the São Francisco River Estuary.*

Keywords: Lipid biomarkers. São Francisco River estuary. Sediments. Sedimentary organic matter. GC-MS.

Sumário

1.0. INTRODUÇÃO	1
1.1. Geoquímica Orgânica Sedimentar	3
1.2. Biomarcadores geoquímicos lipídicos	5
1.3. Hidrocarbonetos alifáticos	6
1.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	8
1.5. Ácidos graxos	11
1.6. Índices e razões diagnósticas.....	13
1.7. Análise de biomarcadores: Cromatografia gasosa.....	17
1.8. Validação de métodos analíticos	20
1.8.1. Linearidade	20
1.8.2. Limite de detecção	21
1.8.3. Limite de quantificação	22
1.8.4. Exatidão	22
1.8.5. Precisão.....	23
2.0. OBJETIVOS.....	24
2.1. Objetivo geral	24
2.2. Objetivos específicos.....	24
3.0. METODOLOGIA	25
3.1. Área de Estudo.....	25
3.2. Coleta das amostras.....	27
3.3. Análise de parâmetros físico-químicos da água	29
3.4. Materiais e reagentes.....	29
3.5. Equipamentos	30
3.6. Análise granulométrica e determinação do teor de matéria orgânica	30
3.9. Extração, saponificação e metilação dos ácidos graxos no sedimento.....	35
3.10. Carta de controle de qualidade.....	36
3.10.1. Linearidade	37
3.10.2. Limites de detecção e quantificação	38
3.10.3. Precisão e exatidão.....	38
3.11. Condições cromatográficas de análise	38
3.12. Análise estatística.....	42

4.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1. Figuras de mérito	43
4.1.1. Linearidade	43
4.1.2. Limites de detecção e quantificação	43
4.1.3. Precisão e exatidão.....	43
4.2. Parâmetros físico-químicos da água e sedimentos.....	45
4.2.1. Salinidade.....	45
4.2.2. Granulometria do sedimento.....	46
4.2.3. Matéria orgânica total	47
4.3. Biomarcadores lipídicos nas amostras de sedimento superficial	49
4.4. Correlação entre parâmetros físico-químicos do estuário e a distribuição dos biomarcadores lipídicos	60
4.5. Estimativa de aporte dos biomarcadores.....	61
4.5.1. Hidrocarbonetos alifáticos e ácidos graxos	61
4.5.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	65
5.0. CONCLUSÃO	68
6.0. PERSPECTIVAS	70
7.0. REFERÊNCIAS.....	71
8.0. APÊNDICES (MATERIAL AUTORAL)	103

***Este trabalho é dedicado à minha mãe,
Úrsula Maria Gomes Gadelha,
minha maior incentivadora e fortaleza.***

“Fight like a brave. Don’t be a slave. No one can tell you’ve got to be afraid.”
(Red Hot Chili Peppers – Fight like a Brave)

AGRADECIMENTOS TÉCNICOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador e grande exemplo de vida Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre por ter sempre acreditado em mim. De todo o coração, obrigado pela sua confiança e todo o aprendizado que tive ao longo desses anos no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes. Com certeza sou o que sou hoje graças àquela conversa sobre Iniciação Científica que tivemos na aula de Química Analítica. Trabalhar no LCP foi um divisor de águas em minha vida e o que o senhor fez por mim não tem preço.

Meus mais sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Sandro Navickiene por ser tão prestativo e por todas as discussões que tivemos sobre cromatografia. Agradeço também a Prof. Dr. Lisiane Freitas e a Msc. Roberta Menezes por serem solidárias e disponibilizarem os equipamentos de cromatografia em seu laboratório, sem mencionar os padrões de ácidos graxos metilados concedidos.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida para a realização do mestrado, bem como ao CLQM e ao Programa de Pós Graduação em Química por disponibilizarem os equipamentos de cromatografia para que eu desenvolvesse uma pesquisa de qualidade. Agradeço também ao corpo docente, especialmente o Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr, a Prof. Dr. Lisiane Freitas, a Prof. Dr. Elisângela de Andrade Passos, a Prof. Eliana Midori Sussuchi, a Prof. Dr. Luciane Pimenta e a Prof. Dr. Renata Kaminski pelos conhecimentos que foram compartilhados comigo nas disciplinas do Mestrado Acadêmico.

Por último e não menos importante, gostaria de agradecer a banca examinadora por não somente aceitar avaliar meu trabalho, mas também pelas correções e sugestões que com certeza irão incrementar de forma positiva ao meu trabalho.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por me conceder força para encarar as batalhas do dia a dia, e por ter me agraciado com pessoas que com certeza são as melhores que eu poderia conhecer.

Agradeço a Deus por ser parte da melhor família desse mundo, que sempre me deu todo o suporte: Minha querida mãe, Úrsula Maria Gomes Gadelha, meu irmão sensacional Matheus Gomes Gadelha Vieira Santos, minha irmãzinha, que é uma dádiva em nossa vida, Laura Gomes Gadelha de Souza e ao meu batalhador pai de coração Eridalto de Souza, sem mencionar minha vovó guerreira Maria de Lourdes Gomes Gadelha. Vocês me inspiram todos os dias a ser uma pessoa melhor e eu amo vocês com toda a estima desse mundo.

Agradeço a meus colegas e, porque não, amigos de laboratório: Ewerton Santos, Michel Rubens, Laiane Soares, Alan Rezende, Hiago Moura, bem como todas as outras pessoas que conheci em todos esses anos de LCP (Mércia Sant'anna, José Carlos da Silva Barbosa e outros), que contribuíram para meu amadurecimento como cientista e pelos momentos de descontração. Sem dúvida foi um grande prazer trabalhar com todos vocês. Gostaria de agradecer também ao Prof. Dr. Haroldo Silveira Dórea e a Prof. Dr. Flaviana Cardoso Damasceno pelas boas conversas e trocas de ideias.

Gostaria de agradecer aos meus amigos de longa data: Alex Rafael, Brenda Silva, Rosianne Pereira, Gabriella Barroso, Pedro Ellison, José Adriano Dias, Nicollas Magno, Bruno Augusto, Wesley Santana, Elisânia Kelly, Felipe Matheus, Marcos Vinícius, Lucas Fonseca e a Galera da Zona do Ari. Tenham certeza que vocês têm um lugar importante em minha vida também.

Sou grato também aos bons amigos que conheci no Mestrado, que também me ensinaram muito mesmo em tão pouco tempo de convivência: Andreza Alves, Ginaldo Santana, Luzia Santana de Brito Lira, Luana Silveira, Jussara Oliveira, Raphael Amâncio, Ramon Alves e Wyllian Sartori. Existem outros que não mencionei nessa lista, mas podem ter certeza que todos vocês me ajudaram a chegar aonde eu cheguei.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Ácidos

Ace – Acenaftileno

Acf – Acenafteno

Al₂O₃ – Alumina

ALC - Alcanos

Ant – Antraceno

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BghiP – Benzo[g,h,i]Perileno

BaA – Benzo[a]Antraceno

Bbf – Benzo[b]Fluoranteno

Bkf – Benzo[k]Fluoranteno

BMM – Baixa massa molecular

Cri – Criseno

COT – Carbono orgânico total

CG – Cromatografia gasosa

CG/EM – Cromatografia gasosa hifenada à espectrometria de
massas

Cmax – *n*-alcano ou ácido graxo de
maior concentração

CO – Carbono orgânico

C.V. – Coeficiente de variação

DahA – Dibenzo[a,h]Antraceno

DCE – Detector de captura de elétrons

DCM – Diclorometano

DCT – Detector de condutividade térmica

DIC – Detector de ionização de chama

EM – Espectrometria de massas

EM/EM – Espectrometria de massas sequencial

ERL – Efeitos em nível baixo, do

inglês *Effect Range Low*

ERM – Efeitos em nível moderado, do

inglês *Effect Range Median*

EUA – Estados Unidos da América

Fen – Fenantreno

Fit - Fitano

Flt – Fluoranteno

Fl – Fluoreno

HA – Hidrocarbonetos alifáticos

HCl – Ácido clorídrico

HMB – Hexametilbenzeno

HMW – Maior massa molecular, do inglês *High Molecular Weight*

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IARC – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, do

inglês *International Agency for Research on Cancer*

IcdP – Indeno[1,2,3-cd]pireno

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e

Qualidade Industrial

IPC – Índice Preferencial de Carbono

KOH – Hidróxido de potássio

LCP – Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos

Poluentes

LD – Limite de detecção

LMW – Menor massa molecular, do inglês *Low Molecular Weight*

LQ – Limite de quantificação

MALDI – Ionização por dessorção a laser assistida por matriz,

do inglês *Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization*

MeOH - Metanol

MOT – Matéria orgânica total

MRM – Monitoramento de reações múltiplas, do inglês *Multiple*

Reaction Monitoring

m/z – Razão carga/massa

Naf – Naftaleno

Na₂SO₄ – Sulfato de sódio

NOAA – Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados

Unidos, do inglês *National Oceanic and Atmospheric Administration*

PEL – Nível de efeito provável, do inglês

Probable Effects Level

Pir– Pireno

Pri - Pristano

Q - Quadrupolo

Rec. – Recuperação

RTA – Razão terrestre/aquático

SIM – Monitoramento seletivo de íons, do inglês *Selective*

Monitoring Ion

SiO₄ – Sílica

SQGs – Diretrizes de qualidade dos sedimentos, do inglês

Sediment Quality Guidelines

t_r - Tempo de Retenção

TEL – Nível de efeito inicial, do inglês *Threshold Effects Level*

TQ – Triplo quadrupolo

US-EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês

United States Environmental Protection Agency

ZTM – Zona de Turbidez Máxima

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação do pristano e fitano a partir da degradação do fitol.....	8
Figura 2 - Estrutura e nomenclatura dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) prioritários.....	10
Figura 3 – Esquema do processo realizado através do monitoramento de reações múltiplas (MRM) por meio dos quadropolos (Q).....	19
Figura 4 – Comparação entre a razão sinal/ruído obtida pelo modo MRM e o modo SIM	20
Figura 5 – Região do Baixo São Francisco	25
Figura 6 - Localização da região de estudo e dos locais de amostragem no estuário do Rio São Francisco	28
Figura 7 – Fluxograma do processo de extração e fracionamento dos hidrocarbonetos em sedimentos	32
Figura 8 – Extração em ultrassom	33
Figura 9 – Coluna empacotada para clean-up e fracionamento	34
Figura 10 – Procedimento para a determinação dos ácidos graxos nos sedimentos.....	35
Figura 11 – Reação de metilação para a obtenção dos ácidos graxos metilados.....	36
Figura 12 – Distribuição granulométrica para amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco nos períodos seco (a) e chuvoso (b).....	47
Figura 13 – Distribuição espaço-temporal das concentrações de HA em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco	50
Figura 14 – Distribuição n-alcanos ímpares ($n-C_{11}$ – $n-C_{39}$) em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco	51
Figura 15 – Distribuição espaço-temporal das concentrações de HPA em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco	53
Figura 16 – Composição parental dos HPA em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco nos períodos seco (a) e chuvoso (b).....	56
Figura 17 – Distribuição espaço-temporal das concentrações de ácidos graxos em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco	58
Figura 18 – Distribuição dos ácidos graxos de cadeia par ($n-C_{10:0}$ – $n-C_{28:0}$) em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco	59
Figura 19 – Diagrama de razões cruzadas de IPC e $\sum n$ -alcanos/ C_{16}	62
Figura 20 – Diagrama de razões cruzadas de IPC e $\sum n$ -alcanos/ C_{16} (Resolução aumentada) .	63
Figura 21 – Diagrama de razões cruzadas de $Flt/(Flt+Pir) \times BaA/(BaA + Cri)$	66
Figura 22 – Diagrama de razões cruzadas de índice LMW/HMW x BaP/BghiP	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação para alguns HPA de acordo com o agrupamento realizado pela IARC e US-EPA em relação a sua toxicidade.....	9
Tabela 2 – Razões diagnósticas com seus valores relacionados aos processos de formação dos HPA.	16
Tabela 3 – Pontos de amostragem e localizações.	27
Tabela 4 – Faixas de concentração das soluções de trabalho.	37
Tabela 5 – Condições cromatográficas utilizadas na análise qualitativa e quantitativa da dos HA, HPA e ácidos graxos metilados.	39
Tabela 6 – Parâmetros MRM otimizados para cada transição dos HPA pelo GC/MS TQ 8040.40	
Tabela 7 – Parâmetros SIM relativos ao tempo de retenção, íons de quantificação e identificação dos HA analisados pelo GC/MS TQ 8040.....	41
Tabela 8 – Parâmetros SIM relativos ao tempo de retenção, íons de quantificação e identificação dos ácidos graxos metilados analisados pelo GC/MS TQ 8040	42
Tabela 9 – Distribuição do teor de matéria orgânica nos pontos de amostragem.	48
Tabela 10 – Comparações das concentrações de <i>n</i> -alcanos ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sedimento do Estuário do Rio São Francisco e em outras regiões ao redor do mundo.....	52
Tabela 11 – Comparações das concentrações de HPA (ng g^{-1}) em sedimento do Estuário do Rio São Francisco e em outras regiões ao redor do mundo	54
Tabela 12 – Comparações das concentrações de HPA (ng g^{-1}) em sedimento do Estuário do Rio São Francisco com as diretrizes de qualidade do sedimento.....	57
Tabela 13 – Matriz de correlação para avaliação das variáveis com potencial significativo para acumulação de sedimento	61

1.0. INTRODUÇÃO

As zonas costeiras são consideradas um dos mais importantes ambientes naturais, desempenhando uma função de ligação e de troca entre os ecossistemas terrestres e marinhos [1-3]. Esses ecossistemas apresentam elevada produtividade e riqueza de espécies e formas de vida, servindo de local de abrigo e suporte à reprodução e alimentação nas fases iniciais de muitas espécies de peixes, moluscos e microorganismos marinhos. Dessa forma, esses ambientes são considerados complexos e de extrema relevância para a sustentação da vida marinha [1-3].

Dentre esses ecossistemas, os estuários são ambientes dinâmicos, em que ocorre a constante interação entre o aporte fluvial e a ação de ondas de maré. Esses ambientes estão entre as áreas mais produtivas da Terra, com uma produção primária de matéria orgânica de cerca de $10 \text{ Kcal.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$, sendo dez vezes maior que a produção primária existente nos oceanos [3-7]. A relação desses ambientes costeiros com a urbanização tem sido associada ao fato de que esses locais propiciam o desenvolvimento de atividades portuárias e apresentam elevado potencial turístico, gerando fonte de renda não somente para as comunidades ribeirinhas, mas para o desenvolvimento de diversos países, especialmente países em desenvolvimento como o Brasil [8,9]. Sua região costeira apresenta uma extensão de aproximadamente 8500 km e dentre os estuários localizados em território brasileiro, a Baía de Todos Santos apresenta amplo destaque, sendo considerada referência para o setor portuário e econômico do país desde os períodos coloniais [10,11,12].

Entretanto, a intervenção humana tem gerado consequências danosas nas regiões costeiras, alterando o fluxo e a qualidade da água através do incorreto uso do solo, despejo de efluentes domésticos e industriais, vazamentos de óleo e a construção de barragens e reservatórios [13-15]. Todas essas atividades vêm promovendo o desaparecimento de certas espécies de organismos marinhos, promovendo erosões costeiras e a introdução de poluentes que podem gerar efeitos crônicos em organismos marinhos devido à sua alta toxicidade com destaque para os elementos metálicos, compostos organoclorados e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos [16].

Como exemplo é observado no Rio São Francisco, que é o principal afluente de uma das bacias hidrográficas mais importantes do território brasileiro. A bacia apresenta uma extensão de aproximadamente 640.000 km², abrangendo sete estados brasileiros [17,18]. Sua nascente se situa na Serra da Canastra, na parte centro-oeste do estado de Minas Gerais, percorrendo no sentido norte o centro-oeste brasileiro até atingir a divisa do estado da Bahia e Pernambuco. Então, o rio passa a se deslocar no sentido leste para finalmente desaguar no Oceano Atlântico, precisamente na divisa entre os estados de Sergipe e Alagoas. O vale do Rio São Francisco é dividido em quatro regiões: Alto, Médio, Sub-Médio e Baixo São Francisco, apresentando uma população de aproximadamente 16,14 milhões de habitantes. Grande parte da população e das atividades industriais se concentra no Alto São Francisco [19]. Entretanto, seu sistema estuarino vem sendo amplamente afetado pela intrusão salina¹ do Oceano Atlântico, estando relacionada à redução da vazão e carga fluvial em decorrência da presença das hidrelétricas ao longo da bacia, especialmente em Xingó e Sobradinho [13,20].

A regularização do fluxo de água ocasionou a perda de até 30% da vazão média anual e eliminou a variabilidade sazonal do aporte fluvial de água, nutrientes e sedimentos no estuário, tornando o rio transparente e oligotrófico² [13,18]. A redução do aporte de sedimentos fluviais tem modificado o balanço sedimentar no sistema estuarino, acelerando o processo de erosão costeira e promovendo o desaparecimento de certas espécies de peixes que estavam adaptadas às ligeiras flutuações de salinidade, como o surubim (*Pseudoplatyoma coruscans*) [21]. Além disso, outras atividades antrópicas como a presença de embarcações que são utilizadas tanto para propósitos pesqueiros como turísticos, o despejo de efluentes domésticos provenientes de pequenas cidades como Piaçabuçu e Brejo Grande, a substituição de vegetações típicas do sistema estuarino por pastagens e a construção de viveiros de camarão vêm alterando a qualidade de vida do estuário do Rio São Francisco [17,22,23]. Portanto, é importante avaliar de que forma as atividades antrópicas influenciam nesse ambiente

¹ Fenômeno que se caracteriza pela entrada de água do mar em ambientes de água doce, o que pode alterar a qualidade de água potável e promover o desaparecimento de espécies de organismos vivos típicos de ambientes de água doce.

² Ambiente aquático que apresenta baixo teor de carbono orgânico, minerais e nutrientes como fósforo e nitrogênio, o que diminui a produtividade primária de microorganismos nesse ecossistema.

aquático de forma a promover políticas de gestão com o objetivo de preservar esse ambiente aquático que se encontra bastante fragilizado.

Diversas ferramentas baseadas em conceitos multidisciplinares, estratégias de pesquisa e técnicas analíticas vêm sendo utilizadas nos mais diversos ambientes estuarinos [2,6,14,17]. Dentre elas, destaca-se o estudo integrado da origem e dos processos de transporte, deposição e degradação da matéria orgânica sedimentar. A produtividade primária e secundária e o aporte terrestre em um ambiente são capazes de fornecer registros que se preservam por longos anos em matrizes sedimentares, gerando informações valiosas acerca da evolução da matéria orgânica em sistemas aquáticos [2,6,17,24].

Poucos estudos acerca da origem e transformação da matéria orgânica no estuário do Rio São Francisco foram realizados até o presente momento [13,17,19,25,26]. Santos e colaboradores (2013) [26] estudaram a matéria orgânica sedimentar no sistema estuarino do Rio São Francisco por meio da composição isotópica de carbono e nitrogênio e do fósforo total, indicando uma contribuição significativa de manguezais, restingas e fitoplâncton no aporte da matéria orgânica nesse ambiente aquático. Por outro lado, Frena e colaboradores (2016) [17] avaliaram a presença de esteróis no estuário, em que foi observada uma ligeira presença de esteróis associados à contaminação por esgoto ($5\beta(H)$ -colestano- 3β -ol ou coprostanol), indicando que a presença de atividades antrópicas pode ter consequências na qualidade de vida desse sistema estuarino. Portanto, a presente dissertação busca identificar o aporte de matéria orgânica sedimentar no estuário do Rio São Francisco utilizando biomarcadores lipídicos para entender de que forma as atividades antropogênicas contribuem para a presença de compostos como os hidrocarbonetos do petróleo e o risco ecológico associado à presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Além disso, pretende-se avaliar os fatores que contribuem para a presença de matéria orgânica no sistema estuarino.

1.1. Geoquímica Orgânica Sedimentar

Considerado um dos maiores reservatórios de matéria orgânica produzida pela biosfera, os sedimentos constituem um ambiente apropriado para a deposição de

diversos compostos e estruturas provenientes de plantas e animais que sofreram processos incompletos de decomposição [27]. Desta forma, os sedimentos podem servir como ferramenta para entender os processos de origem e transformações do material dissolvido e particulado associados a processos naturais e antropogênicos em ambientes costeiros [28,29].

A matéria orgânica sedimentar (MO) é definida como uma mistura complexa de macromoléculas insolúveis em água, dentre eles os lipídios, carboidratos, proteínas e outros compostos bioquímicos originados a partir de diversos organismos que viveram anteriormente nos ecossistemas aquáticos [30,31]. Sua fonte primária nas bacias de drenagem é representada pelos detritos particulados de plantas superiores e terrestres, no qual essa porção é transportada das bacias de drenagem até suas áreas de deposição [27]. Sua origem é classificada de acordo com as fontes de carbono orgânico (CO), sendo dividida em alóctone³, autóctone⁴ e antropogênica⁵ [31]. A matéria orgânica de origem autóctone é produzida a partir das inter-relações entre a produção primária, fotossíntese e metabolismo de organismos aquáticos, especialmente na coluna d'água acima ou no próprio sedimento onde a matéria orgânica está depositada [32]. Em contrapartida, sua origem alóctone é associada aos processos externos ao ambiente de deposição, especialmente na atmosfera, rios ou através das vegetações circundantes [31]. Por fim, a MO oriunda de efluentes domésticos e industriais é atribuída às atividades antropogênicas [32].

Embora diversos estudos comprovem que o teor de matéria orgânica em sedimentos seja bastante amplo, valores acima de 0,5% em sedimentos já são considerados abundantes em material orgânico. Vale destacar que a composição do material orgânico dos sedimentos está sujeita a sofrer alterações por processos aeróbicos e anaeróbicos a partir de organismos pelágicos dentro da superfície aquática e pela comunidade bentônica no topo e dentro dos sedimentos [30,33].

A produção primária não é somente regida pela luminosidade e biodisponibilidade de nutrientes, mas também pela salinidade e temperatura do ambiente. Isso se deve ao fato de que somente certas espécies fotossintetizantes são capazes de suportar

³ Fontes externas ao ambiente aquático, como plantas terrestres, manguezais e deposição atmosférica.

⁴ Fontes associadas ao ambiente aquático, como algas, fitoplâncton e zooplâncton, bem como bactérias.

⁵ Fontes relacionadas às atividades não naturais, como despejo de efluentes domésticos e vazamento de óleo.

alterações físico-químicas nos ambientes aquáticos [30]. Assim, a produção de matéria orgânica pode ser constantemente alterada. A deposição de MO nos sedimentos também é influenciada pela presença de partículas de argila e outros minerais finos com área superficial capaz de adsorver esse constituinte para então o mesmo ser carregado até o fundo das matrizes sedimentares [34]. Portanto, a dimensão das partículas presentes nos sedimentos em conjunto com as propriedades físico-químicas na interface água-sedimento é responsável pelo caráter de persistência e acumulação dos compostos orgânicos hidrofóbicos no meio ambiente [24,35].

A quantidade de matéria orgânica que atinge o sedimento é proporcional à produção de fitoplâncton e inversamente proporcional a profundidade da coluna d'água. Desta forma, a MO transportada é geralmente exposta à mineralização, processo que se caracteriza como a conversão de compostos orgânicos em inorgânicos [34].

Dentre as classes de compostos presentes na matéria orgânica, os lipídios são moléculas que apresentam baixa susceptibilidade à degradação, sendo importantes para melhor entender o transporte, a produção, a acumulação, a ciclagem e a deposição da matéria orgânica em sistemas aquáticos. Esses compostos são também conhecidos como biomarcadores geoquímicos [30,36,37].

1.2. Biomarcadores geoquímicos lipídicos

Os biomarcadores geoquímicos, também conhecidos como fósseis químicos ou marcadores biológicos, são compostos que possuem a característica de apresentarem estruturas que possuem relação com sua fonte biológica mantida mesmo depois de passarem por processos de diagênese⁶ e sedimentação em rochas, óleo cru e sedimentos [30,38]. Suas estruturas estão intimamente ligadas a organismos vivos, servindo de ferramenta para a caracterização de sedimentos marinhos, interpretações da produtividade primária, fluxo de material terrestre, mudanças climáticas e a presença de poluentes [39]. Compostos hidrofóbicos como os lipídios têm sido amplamente utilizados por fornecerem informações sobre os tipos de organismos que contribuem para a formação da matéria orgânica incorporada aos sedimentos [40,41].

⁶ Processos geológicos que provocam mudanças no sedimento desde sua deposição inicial, durante e após sua transformação em rochas consolidadas. São processos que ocorrem a baixas temperaturas (Desidratação, cimentação, dentre outros).

Um exemplo é o 2-metil-hopano, um biomarcador abundante em sedimentos datados em 2,7 milhões de anos associados às cianobactérias, um dos primeiros organismos a realizar o processo de fotossíntese envolvendo o oxigênio em nosso planeta [42].

Os lipídios encontrados em sistemas aquáticos são originados de fontes alóctones e autóctones [43]. Compostos produzidos por membranas celulares de fitoplâncton e zooplâncton, por exemplo, constituem a matéria orgânica de origem autóctone, enquanto que os lipídios oriundos de ceras epicuticulares⁷ de plantas terrestres são exemplos de compostos de origem alóctone [38,40].

Dentre a fração lipídica, os hidrocarbonetos, esteróis e ácidos graxos são considerados os mais abundantes na matéria orgânica [44]. Devido à sua lenta degradação, estes compostos têm sido estudados com o objetivo não somente de esclarecer a origem e transformação da matéria orgânica, mas também de entender melhor as mudanças climáticas em uma dada região [17,38,40].

1.3. Hidrocarbonetos alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos (HA) são uma importante classe de biomarcadores lipídicos que incluem compostos de carbono com cadeia saturada, insaturada e ramificada [45,46]. Eles podem ser introduzidos no meio ambiente através de fontes naturais (organismos aquáticos, plâncton e plantas terrestres) e antropogênicas (vazamento de óleo, exaustão de veículos e despejos industriais) [47]. Essa classe de compostos apresenta boa estabilidade química em água e sedimentos pelo fato de não possuírem grupos funcionais que lhe conferem reatividade química [48,49]. A maioria desses biomarcadores é encontrada na natureza apresentando predominância de número ímpar de átomos de carbono em suas cadeias, uma vez que sua biossíntese é realizada pelo processo de descarboxilação enzimática dos ácidos graxos [22].

Devido à sua menor susceptibilidade à degradação em relação aos outros constituintes presentes na matéria orgânica, esses compostos têm sido amplamente utilizados para investigar a origem da matéria orgânica em sedimentos e indicar as possíveis fontes de contaminação de petróleo em ambientes aquáticos [50].

⁷ Revestimento de cera que atua como interface entre a célula vegetal e a camada externa da planta, sendo a principal barreira protetora da planta contra a perda de água por transpiração excessiva, radiação solar e a entrada de contaminantes.

Embora os alcanos e isoprenóides constituam apenas uma pequena fração dos hidrocarbonetos alifáticos, estes compostos são indicadores de alta sensibilidade no que se refere à identificação da origem e deposição dos hidrocarbonetos alifáticos [51,52]. Os alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados e de cadeias abertas não ramificadas, sendo provenientes de plantas terrestres, algas e plânctons [44].

Os alcanos com número ímpar de carbono são abundantes em fontes naturais, em que a predominância de alcanos na faixa de C_{27} a C_{35} , especialmente C_{29} indica a presença de ceras epicuticulares de plantas superiores, enquanto que alcanos de menor massa molecular entre C_{15} a C_{19} , especialmente C_{17} são oriundos de fitoplâncton e zooplâncton [52].

Por outro lado, alcanos de cadeia de C_{20} a C_{25} estão associados às macrófitas aquáticas submersas⁸, enquanto que a presença de bactérias está relacionada à predominância de alcanos de cadeias pares, especialmente C_{18} e C_{20} [53]. Além disso, a presença dos alcanos C_{31} e C_{33} é característica de gramas e herbáceas [54].

A presença de alcanos ímpares de C_{15} a C_{25} também pode estar associada a processos de combustão a alta temperatura, enquanto a predominância de n-alcanos pares sugere óleo degradado no ambiente [55]. Outro componente que tem sido amplamente utilizado para indicar a presença de óleo degradado em ambientes aquáticos é a mistura complexa não-resolvida (MCNR), que é caracterizada como sendo uma mistura de alcanos ramificados e cíclicos que não podem ser distinguidos por cromatografia gasosa, gerando cromatogramas de baixa resolução [52].

Os isoprenóides pristano e fitano são alcanos ramificados oriundos da reação de oxidação-redução do fitol, componente da clorofila A. Sob condições oxidantes, o fitol, um álcool insaturado abundante na natureza, forma o pristano, enquanto em condições redutoras o fitano é produzido (Figura 1) [22]. A ocorrência de pristano e fitano nos ambientes aquáticos também tem sido associada ao zooplâncton e as arqueobactérias⁹ respectivamente [6]. Esses compostos são capazes de fornecer informações importantes acerca do grau de oxidação de um meio aquático, uma vez que a formação preferencial desses compostos pode estar associada às condições oxidantes (pristano)

⁸ Plantas que são encontradas nas margens e em áreas rasas de rios, lagos, reservatórios e outros ambientes aquáticos.

⁹ Organismos procariontes e unicelulares, também conhecidos como bactérias primitivas. São organismos capazes de viver em ambientes que apresentam condições de vida extremamente adversas para a grande maioria dos seres vivos, como ambientes com temperaturas muito elevadas ou muito baixas e elevado teor de sais.

ou redutoras (fitano), possibilitando entender melhor também o grau de intemperismo de óleo residual em um ambiente marinho [56].

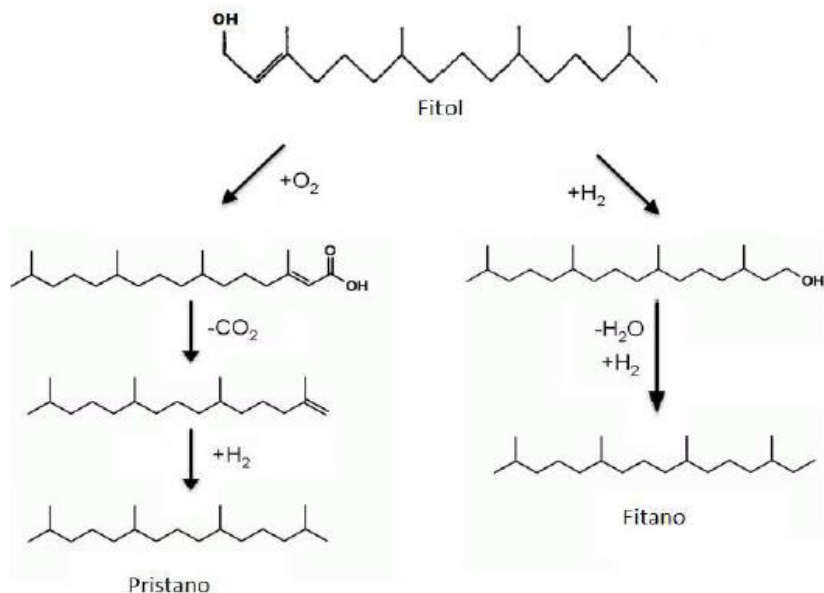


Figura 1 – Formação do pristano e fitano a partir da degradação do fitol. **Fonte:** Didky et al., 1978 [57].

1.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são uma classe de compostos orgânicos constituídos de dois ou mais anéis aromáticos condensados, sendo considerada uma das classes de poluentes orgânicos hidrofóbicos mais abundantes em sedimentos de estuários e zonas costeiras ao redor do mundo [58-61]. Devido a sua baixa solubilidade em água, alta hidrofobicidade e alto coeficiente de partição octanol/água, os HPA tendem a adsorver no material particulado e se acumularem em sedimentos, o que pode causar impactos a longo prazo aos organismos bênticos e ecossistemas [62-64].

Os HPA vêm sendo amplamente investigados por apresentarem a capacidade de se acumular nos tecidos de animais, sendo alvo de estudos epidemiológicos em virtude de causarem efeitos negativos aos organismos marinhos, consequentemente afetando os seres humanos através da cadeia alimentar [65-68]. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) classificou 16 HPA como poluentes prioritários devido a seu potencial carcinogênico, mutagênico e genotóxico (Figura 2).

Dentre estes, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer designou seis compostos como nocivos aos seres humanos e animais através de evidências experimentais (Tabela 1) [69]. Diversos estudos têm mostrado que esses compostos estão associados à incidência de câncer de pele, bexiga e pulmão, evidenciando a necessidade de monitorar e entender melhor a origem e distribuição desses compostos no ambiente [70-73].

Tabela 1 – Classificação para alguns HPA de acordo com o agrupamento realizado pela IARC e US-EPA em relação a sua toxicidade. Fonte: IARC, 2010 [74].

Composto	IARC	USEPA
Naftaleno	(NA)	(NA)
Acenafteno	(NA)	(NA)
Acenaftileno	(NA)	NC
Fluoreno	G3	NC
Fenantreno	G3	NC
Antraceno	G3	NC
Fluoreno	G3	NC
Fenantreno	G3	NC
Antraceno	G3	NC
Pireno	G3	NC
Benzo[a]antraceno	G2A	PC
Criseno	G2B	PC
Benzo[k]fluoranteno	G2B	PC
Benzo[b]fluoranteno	G2B	PC
Benzo[a]pireno	G2A	PC
Indeno[1,2,3-cd]pireno	G2B	PC
Dibenzo[a,h]antraceno	G2A	PC
Benzo[g,h,i]perileno	G3	NC

(NA) – Não avaliado; G2A – Grupo 2A (Apresenta evidência limitada de carcinogenicidade em humanos e provas suficientes de carcinogenicidade em animais experimentais), G2B – Grupo 2B (Apresenta evidência limitada de carcinogenicidade em humanos e poucas provas suficientes para animais; G3 - Grupo 3 – Apresenta evidência insuficiente de carcinogenicidade em seres humanos e limitados em animais. NC – Não classificado quanto à carcinogenicidade; PC – Provável carcinogenicidade em seres humanos.

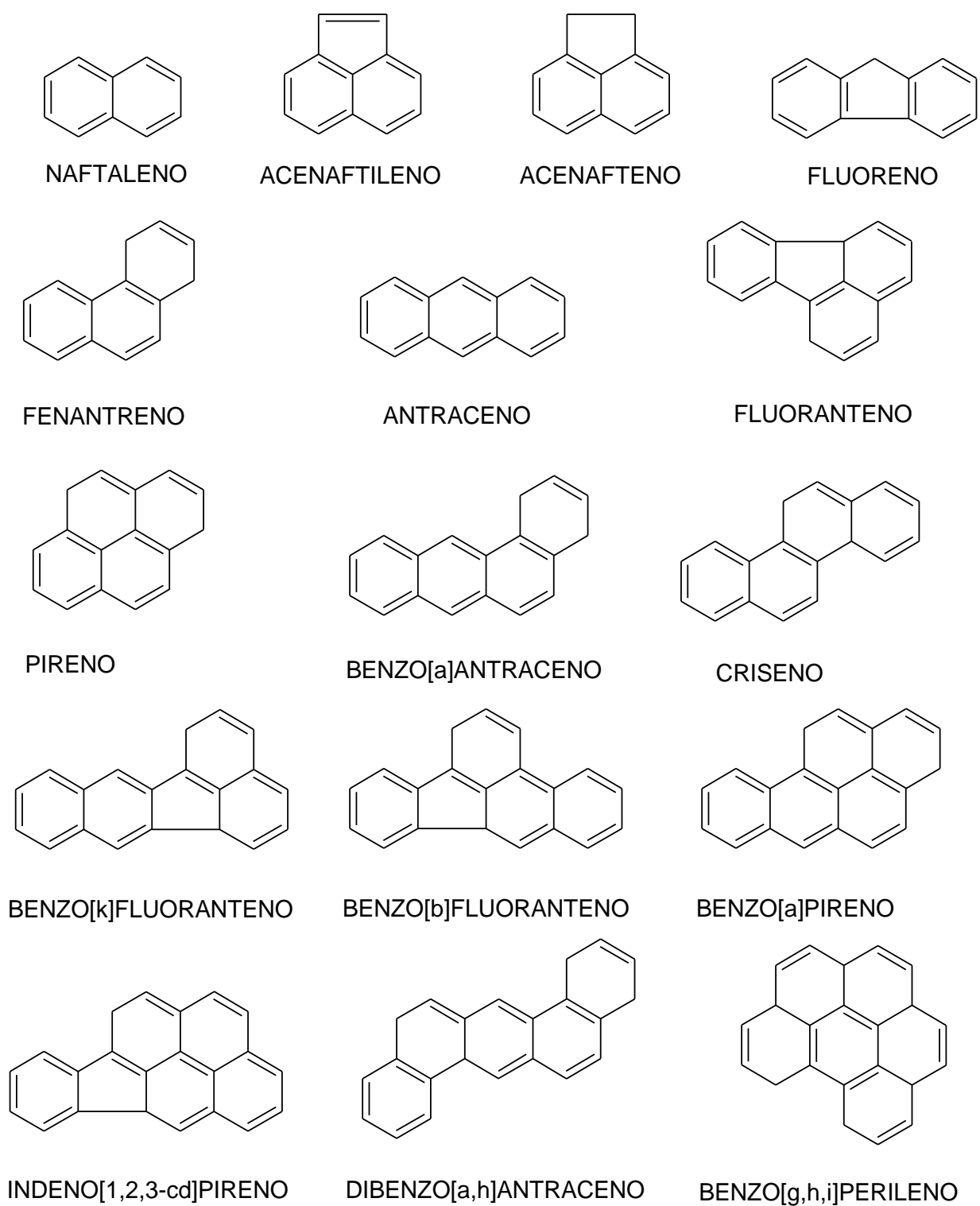


Figura 2 – Estrutura molecular e nomenclatura dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) prioritários. **Fonte:** Autoria própria.

A presença de HPA nos ambientes aquáticos está majoritariamente relacionada a fontes locais e regionais, embora fontes remotas também contribuam para o aumento da concentração de HPA pela deposição atmosférica e despejo de efluentes [75]. Atividades antropogênicas próximas a áreas industriais, comerciais e residenciais, bem como as queimadas associadas à agricultura são alguns dos fatores responsáveis por incrementar a quantidade de HPA nos ambientes costeiros [76,77].

Os HPA são produzidos a partir de processos naturais e antropogênicos, sendo obtidos pela transformação da matéria orgânica. Essas transformações são oriundas de três diferentes tipos de processos: alteração microbiana dos precursores biogênicos pouco depois da deposição sedimentar, diagênese a baixas temperaturas por longos períodos da era geológica e rearranjos a altas temperaturas dos produtos da combustão da matéria orgânica. Grande parte dos HPA tem origem em um desses três processos, tornando esses compostos úteis como indicadores dos processos geoquímicos de alterações da matéria orgânica nos sedimentos [29,30].

Os HPA podem ser oriundos de duas fontes: a petrogênica, que é composta por HPA derivados do óleo cru e combustíveis fósseis como a gasolina, óleo lubrificante e asfalto; e a pirogênica, que incluem compostos formados pela combustão incompleta da matéria orgânica como madeira, carvão, petróleo e gás natural [78-80]. Os HPA de origem petrogênica são normalmente constituídos por dois ou três anéis, enquanto os HPA pirogênicos são caracterizados por possuírem quatro a seis anéis aromáticos [81-83].

A produção de HPA a partir de fontes naturais, tais como biossíntese e a diagênese da matéria orgânica é pequena se comparada à influência das fontes antropogênicas [7]. Os processos pirogênicos e petrogênicos dão origem a diferentes características que podem auxiliar a estimar os principais efeitos que geraram esses compostos [84, 85].

1.5. Ácidos graxos

Dentre os compostos lipídicos presentes nos ambientes aquáticos, os ácidos graxos são os mais abundantes em sedimentos recentes, apresentando uma ampla diversidade estrutural, seja em sua forma isolada ou formando ésteres com outros

compostos [30,86]. Mais de 500 ácidos graxos são conhecidos em microorganismos e plantas, mas apenas alguns destes são abundantes, como o ácido palmítico ($n\text{-C}_{16:0}$). Esses biomarcadores estão presentes em membranas celulares (fosfolipídios), estoque energético (triglicerídeos) e camadas protetoras (ceras) da maioria dos organismos, especialmente bactérias, microalgas, vegetais superiores e fauna aquática [30]. Os ácidos graxos em animais são predominantemente saturados, enquanto em plantas ocorre a abundância de ácidos graxos insaturados, apresentando composição similar em fungos e algas multicelulares [30].

Os ácidos graxos apresentam predominantemente número par de átomos de carbono devido a sua biossíntese enzimática a partir da unidade acetila (C_2) [30,87]. Embora os ácidos graxos sejam abundantes em organismos, sua degradação no meio aquático é relativamente rápida de acordo com seu grau de instauração, diferentemente de seus homólogos saturados, que são menos susceptíveis a degradação bacteriana [30,88]. Devido à sua distribuição em organismos, esses biomarcadores podem servir como indicativo de aporte da matéria orgânica em ambientes estuarinos, de forma a complementar as informações obtidas por meio da distribuição de hidrocarbonetos e esteróis. Guo e colaboradores [2019] [89] avaliaram o aporte da matéria orgânica por meio de n -alcanos, esteróis e ácidos graxos em sedimentos recentes em um estuário subtropical da China, em que esses biomarcadores indicaram um aporte da matéria orgânica predominantemente autóctone, sobretudo de fitoplâncton e bactérias.

Os ácidos de C_{12} a C_{16} são compostos lipídicos majoritariamente associados a algas, embora sejam produzidos da mesma forma, porém em pequenas quantidades por bactérias e plantas [34]. Por outro lado, os ácidos saturados de cadeia longa de C_{22} a C_{28} têm como principal origem plantas terrestres, sendo constituintes das ceras de folhas epicuticulares [90,91]. Os ácidos palmítico ($n\text{-C}_{16:0}$) e esteárico ($n\text{-C}_{18:0}$) são os mais encontrados em ambientes aquáticos, sendo capazes de medir a produção de biomassa por organismos aquáticos [92,93]. Por outro lado, o ácido mirístico ($n\text{-C}_{14:0}$) está majoritariamente presente em fitoplâncton, especialmente diatomáceas [94]. Desta forma, a distribuição de ácidos de cadeia saturada é uma fonte útil para indicar o aporte de matéria orgânica em sedimentos lacustres, uma vez que normalmente a abundância

de C_{14} , C_{16} e C_{18} está associada a aporte autóctone, enquanto que a presença majoritária de C_{24} , C_{26} e C_{28} está relacionada à origem alóctone [30,95].

Entretanto, ácidos graxos que apresentam cadeia insaturada ou ramificada são capazes de fornecer informações mais precisas acerca da origem da matéria orgânica em ecossistemas aquáticos [30]. Na natureza ocorre uma preferência de formação de ácidos insaturados que apresentam em sua estrutura uma configuração *cis*, especialmente o ácido oleico ($n-C_{18:1\omega9}$), um ácido presente em animais, plantas e algas e o ácido palmitoleico ($n-C_{16:1\omega7}$), que está amplamente relacionado à bactérias e diatomáceas [30,96]. Ácidos graxos poli-insaturados de cadeia C_{18} a C_{22} são associados a organismos marinhos, em que sua fonte primária é o fitoplâncton. Os ácidos $C_{16:2\omega7}$, $C_{12:2\omega7}$ e $C_{20:4\omega6}$ são usados como biomarcadores de diatomáceas em ambientes aquáticos, enquanto que plantas e clorofíceas produzem o ácido $C_{18:3\omega3}$ de forma mais acentuada em relação aos ácidos C_{18} de cadeia poli-insaturada [30,96].

Além disso, ácidos graxos insaturados de cadeia ímpar, especialmente iso e anteiso (C_{13} - C_{17}) são atribuídos exclusivamente a origem bacteriana, especialmente bactérias sulfato redutoras, como a *Desulfovibrio desulfuricans*, sendo também encontrada em fungos, moluscos e fitoplâncton. Portanto, a presença desses ácidos denota o aporte de biomarcadores a partir da alteração microbiana da matéria orgânica [88,97,98].

1.6. Índices e razões diagnósticas

A origem da matéria orgânica presente em sedimentos pode ser considerada alóctone ou autóctone baseada na predominância de certos compostos. Portanto, a utilização de índices e razões diagnósticas se torna importante com o intuito de tornar a interpretação dos resultados mais objetiva [99-102].

O índice preferencial de carbono (IPC) está comumente relacionado às fontes de hidrocarbonetos em sistemas estuarinos, no qual associa a predominância dos homólogos de *n*-alcanos de cadeia ímpar sobre os de cadeia par (Equação 1). Isso permite estimar a influência de materiais terrestres que se encontram fossilizados nos ambientes marinhos [103,104].

$$IPC = \frac{1}{2} \left(\frac{C25 + C27 + C29 + C31 + C33}{C24 + C26 + C28 + C30 + C32} \right) + \left(\frac{C25 + C27 + C29 + C31 + C33}{C26 + C28 + C30 + C32 + C34} \right) \quad (1)$$

Valores de IPC >2 sugerem a contribuição de plantas terrestres na origem dos hidrocarbonetos, enquanto valores de IPC <2 indicam o aporte de microorganismos, matéria reciclada ou contaminação por petróleo [103,104].

A razão terrestre/aquático (RTA) é utilizada para avaliar o aporte de matéria orgânica oriunda de plantas terrestres ou de organismos aquáticos (Equação 2). Valores de RTA_{ALC}>1 indicam a predominância de *n*-alcanos de origem alóctone (*n*-C₂₇, *n*-C₂₈, *n*-C₂₉), enquanto RTA_{ALC}<1 sugerem a predominância de *n*-alcanos de origem autóctone (*n*-C₁₅, *n*-C₁₇, *n*-C₁₉) [105,106].

$$\frac{C27 + C28 + C29}{C15 + C17 + C19} = RTA \quad (2)$$

A razão terrestre/aquático também é aplicada para avaliar o aporte dos ácidos graxos em sedimentos (Equação 3), em que RTA_{AC}>1 indicam a predominância de aporte terrestre (Ceras epicuticulares de plantas terrestres). Por outro lado, RTA_{AC}<1 indica a predominância de ácidos graxos associados a fontes aquáticas (microorganismos, como algas e bactérias) [107,108].

$$\frac{C24 + C26 + C28}{C12 + C14 + C16} = RTA \quad (3)$$

O índice LMW/HMW está associado à distribuição de hidrocarbonetos alifáticos de menor massa molecular (LMW) e maior massa molecular (HMW). É utilizado para distinguir fontes biogênicas e antropogênicas. Quando a razão apresenta valores menores que a unidade, a contribuição de *n*-alcanos produzidos por plantas superiores é proeminente. Por outro lado, índices próximos a 1 sugerem a influência de *n*-alcanos oriundos do petróleo ou plâncton, enquanto que valores maiores que 2 indicam a presença de óleo recente nos sedimentos [109].

A razão pristano/fitano (Pri/Fit) tem sido amplamente utilizada para melhor entender o intemperismo do óleo residual em ambientes marinhos, sendo considerado o melhor indicador do tipo de paleoambiente deposicional, uma vez que estes isoprenóides

apresentam normalmente a mesma concentração no ambiente [30]. Variações na concentração dos isoprenóides podem diferenciar ambientes óxidos de anóxidos [110,111]. Valores da razão Pri/Fit maiores que a unidade sugere a presença de óleos ou extratos de ambiente deposicional óxido, enquanto valores menores que 1 indicam a presença de óleo ou extratos de ambiente deposicional anóxico. Por outro lado, valores desta razão entre 3 e 5 indicam a ausência de contaminação de óleo [110,111].

A razão entre o somatório dos *n*-alcanos e o $n\text{-C}_{16}$ ($\sum n\text{-alcanos}/C_{16}$) tem sido outra razão amplamente utilizada em que valores menores 30 sugerem aporte de contaminação por petróleo, enquanto que valores entre 30 e 50 indicam mistura de fontes e valores maiores que 50 indicam que os sedimentos não estão contaminados por petróleo [112].

A origem dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos pode ser atribuída a processos pirogênicos e petrogênicos conforme mencionado anteriormente. Diversos estudos têm empregado índices e razões para avaliar amostras ambientais, desde matrizes sólidas como solos e sedimentos até material particulado atmosférico [113-115]. Sua fundamentação se baseia em uma razão entre compostos mais estáveis e menos estáveis termodinamicamente, isto é, a diferença do calor de formação de isômeros é capaz de distinguir a fonte de origem de formação de um composto. Processos pirogênicos são reações rápidas que geram isômeros instáveis, enquanto reações termodinâmicas (processos petrogênicos) podem gerar compostos estáveis em reações lentas [116]. Um exemplo disso é a razão entre os isômeros Fluoranteno (Flt) e Pireno (Pir) (Flt/Flt+Pir), em que a predominância de fluoranteno em relação à pireno pode sugerir que a origem dos HPA é majoritariamente pirogênica, enquanto que uma maior quantidade de pireno sugere que a forma de deposição de HPA mais significativa em um ambiente aquático é de origem petrogênica [116]. Alguns índices e razões diagnósticas dos HPA são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Razões diagnósticas com seus valores relacionados aos processos de formação dos HPA.

Razões diagnósticas	Faixa de valores	Fonte	Referência
$\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$	<1,0	Pirogênica	[117]
	>1,0	Petrogênica	
Flt/(Flt + Pir)	<0,4	Petrogênica	[118]
	0,4 - 0,5	Queima de combustíveis fósseis	
	>0,5	Combustão de madeira, carvão e grama	
BaA/(BaA + Cri)	<0,2	Combustão petrogênica	[119]
	0,2 - 0,35	Combustão de carvão	[102]
	>0,35	Emissão de veículos	
IcdP/(IcdP + BghiP)	<0,2	Petrogênica	[102]
	0,2 - 0,5	Combustão de petróleo	
	>0,5	Combustão de madeira, carvão e grama	
BaP/BghiP	<0,6	Emissão de fontes não relacionadas ao tráfego de veículos	[120]
	>0,6	Emissão de fontes relacionadas ao tráfego de veículos	

LMW – HPA de baixa massa molecular; HMW – HPA de alta massa molecular.

Flt – Fluoranteno; Pir – Pireno; BaA – Benzo[a]Antraceno, Cri – Criseno; IcdP – Indeno[1,2,3-c,d]Perileno, BghiP – Benzo[g,h,i]Perileno; BaP – Benzo[a]Pireno.

1.7. Análise de biomarcadores: Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa (CG) é uma das técnicas mais utilizadas na análise de biomarcadores geoquímicos e tem como princípio promover a separação de analitos voláteis e termicamente estáveis por meio da distribuição dos componentes da amostra entre a fase estacionária e a fase móvel que é constituída por um gás de arraste. O cromatógrafo a gás é basicamente constituído de um injetor, forno para coluna, detector, sistema de controle do instrumento e aquisição de dados [121].

Essa técnica apresenta uma resolução excelente, sendo muitas vezes capaz de realizar a análise de dezenas de substâncias em uma mesma amostra. Além disso, essa técnica permite trabalhar com pequenas quantidades de amostra ($\geq 10^{-12}$ g, a depender da amostra e do detector empregado), o que representa em certos casos, um fator limitante para outras técnicas analíticas [121]. Dessa forma, a cromatografia se destaca como sendo uma excelente técnica quantitativa, uma vez que é possível obter resultados quantitativos de compostos em concentrações em um intervalo linear em uma ordem de magnitude de 10^3 a 10^7 [121,122].

Dentre os diversos detectores utilizados na cromatografia gasosa, os detectores de ionização de chama (DIC), captura de elétrons (DCE) e condutividade térmica (DCT) são os mais utilizados para realizar estudos de monitoramento ambiental, perícia criminal, bem como em áreas como a química industrial, indústria farmacêutica e química de alimentos [121]. Entretanto, antes de avaliar um analito ou uma classe de compostos em uma amostra por CG é importante conhecer as propriedades desses compostos e averiguar se o detector apresenta sensibilidade adequada para os analitos a serem estudados. Como exemplo disso, a determinação de hidrocarbonetos em matrizes ambientais como sedimentos e água pode ser efetuado usando um DIC, que tem como o princípio promover a ionização de compostos com ligação C-H por meio de uma chama. Entretanto, compostos organoclorados não podem ser avaliados usando o mesmo detector, uma vez a sensibilidade desse detector em relação a esses analitos é baixa, sendo necessário empregar detectores que produzam sinal analítico por meio da perda de corrente causada pela absorção de elétrons por compostos com átomos ou grupos funcionais com elevada densidade eletrônica, como o DCE [121,123].

Além disso, deve-se destacar que a cromatografia gasosa não é uma excelente técnica qualitativa, necessitando de outras técnicas analíticas para a identificação segura de compostos presentes na amostra, especialmente os que não podem ser identificados através de padrões analíticos certificados ou tempo de retenção (t_r) [123]. Dessa forma, a espectrometria de massas (EM) é uma técnica analítica extremamente valiosa, sendo aplicada em todas as áreas da química e em diversos ramos da biologia, medicina e ciência de materiais. Essa técnica permite obter informações qualitativas e quantitativas acerca de materiais orgânicos e inorgânicos, sem mencionar a estrutura molecular e composição de misturas complexas [124].

Além disso, sua hifenização com a cromatografia gasosa (CG-EM) apresenta uma grande variedade de aplicações, desde análises rotineiras de controle de qualidade a análises confirmatórias de impacto legal [125]. O sistema de CG-EM opera de forma que os analitos separados no cromatógrafo a gás sejam ionizados com ou sem fragmentação, na maioria das vezes de forma dissociativa. A ionização de uma molécula é um processo que consome energia, que pode ser fornecida através do impacto ou captura de elétrons, fótons ou íons acelerados através de um elevado campo eletromagnético, dentre outros [123]. Diversos métodos têm sido desenvolvidos com o objetivo de transferir energia para o processo de ionização de moléculas em fase gasosa (Impacto de elétrons, ionização química) ou fase condensada (Dessorção a laser, ionização por dessorção assistida a laser por matriz, ou MALDI) [123]. Em um espectro de massas são observados picos de intensidades variáveis que correspondem a íons com uma relação massa/carga características [125].

Diversos trabalhos têm utilizado a cromatografia gasosa hifenizada a espectrometria de massas para a determinação de biomarcadores lipídicos em amostras de solos [126-128], água [129-132] e matrizes biológicas, como os tecidos de peixe e hepatopâncreas de caranguejos [133-135].

A espectrometria de massas sequencial ou *tandem* (EM/EM) com analisador do tipo triplo quadrupolo (TQ) também tem sido utilizada para determinar a presença de poluentes em sedimentos superficiais [61,136,137]. Neste sistema, três quadrupolos funcionam em sequência: o primeiro (Q1) e o último (Q3) funcionam como filtros selecionadores de massas, enquanto o segundo opera como câmara de colisão, em

que os íons são fragmentados através de energias de colisão. O EM/EM pode operar utilizando diversos modos de varredura, desde o SCAN, no qual é realizada a varredura completa de todos os compostos presentes em uma amostra, até o monitoramento seletivo de íons (SIM) e de reações múltiplas (MRM). O modo de monitoramento de íon seletivo promove a seleção de certos íons (m/z) produzidos através da fragmentação do analito. Isso deve ao fato de que esses íons são capazes de alcançar o detector por apresentarem trajetória estável [138].

Por outro lado, o monitoramento de reações múltiplas se baseia no princípio de que o íon precursor relativo do analito é selecionado e então fragmentado com uma energia de colisão previamente selecionada. Então, íons produtos são gerados e alcançam o detector (Figura 3) [139].

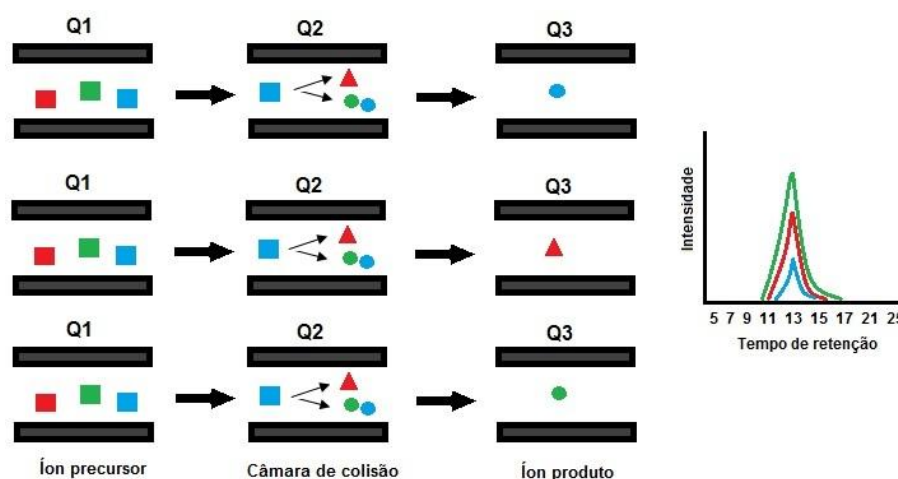


Figura 3 – Esquema do processo realizado através do monitoramento de reações múltiplas (MRM) por meio dos quadrupolos (Q). **Fonte:** Adaptado de Colangelo et al., 2013 [140].

O modo MRM apresenta maior sensibilidade e seletividade em relação ao modo SIM, sendo capaz de eliminar o sinal relacionado a presença de interferentes (Figura 4). Além disso, esse modo permite separar picos pela relação m/z através do segundo quadrupolo, o que conseqüentemente reduz a co-eluição de compostos, sem mencionar que o limite de detecção de compostos pelo modo MRM é 5 a 10 vezes menor em relação ao modo SIM [141,142].

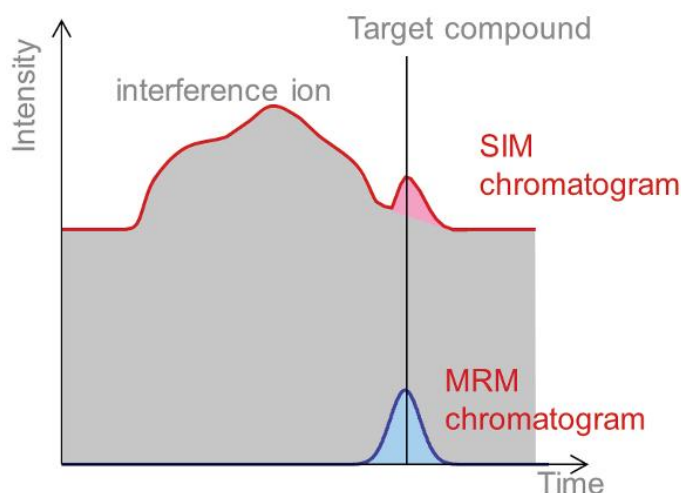


Figura 4 – Comparação entre a razão sinal/ruído obtida pelo modo MRM e o modo SIM. **Fonte:** Adaptado de Lipps, 2015 [142].

1.8. Validação de métodos analíticos

De forma a promover a confiabilidade e segurança na determinação quantitativa e qualitativa de um analito ou um conjunto de analitos presentes em uma amostra complexa, a validação constitui uma etapa de extrema relevância [143,144]. Através da validação, a análise realizada em uma matriz ambiental pode indicar de forma assegurada a qualidade de um ecossistema, evitando interpretações equivocadas no que concerne à influência de atividades antrópicas nesses ambientes [143-147].

No Brasil, duas instituições são responsáveis pela execução da etapa de validação em amostras ambientais: A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) [148,149]. A validação de uma metodologia analítica pode ser efetuada por meio de parâmetros como a linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão.

1.8.1. Linearidade

A linearidade de uma metodologia analítica é avaliada através da proporcionalidade entre as respostas medidas em um equipamento (altura do pico cromatográfico, absorbância, entre outros) e diferentes níveis de concentração de um analito em uma amostra [148-150]. A proporcionalidade é obtida por meio de uma relação matemática linear (Equação 4):

$$y = ax + b \quad (4)$$

Em que:

y = Resposta medida;

x = Concentração;

a = Coeficiente angular (inclinação da curva analítica = sensibilidade);

b = Coeficiente linear (interseção com o eixo y, quando x=0).

Para determinar a linearidade de um método, recomenda-se utilizar no mínimo cinco níveis diferentes de concentração de uma substância química de referência. A linearidade pode ser avaliada através de padronização externa ou interna, em que as faixas de trabalho devem abranger a concentração real de um dado analito presente na amostra [149]. Valores abaixo dessa faixa de trabalho estão associados aos limites de quantificação e detecção, enquanto que valores acima desse intervalo linear podem ter correlação positiva e forte com as concentrações do analito a depender do sistema de resposta do equipamento [149,151].

1.8.2. Limite de detecção

O limite de detecção (LD) é definido como a menor quantidade de analito presente em uma amostra que pode ser detectado de forma confiável e distinta do nível de ruído do sistema, mas não é necessariamente quantificado sobre condições estabelecidas para o procedimento experimental [144,149,150]. Em uma metodologia analítica, o limite de detecção pode variar em função do tipo de amostra. Portanto, é importante assegurar que todas as etapas de processamento do método analítico constituam parte relevante da determinação desse parâmetro de validação [149,150].

O limite de detecção pode ser calculado usando diversas abordagens, que se baseiam na percepção visual por meio de diluições sucessivas do analito, relação sinal/ruído (3:1), sem mencionar a estimativa do desvio padrão do branco ou da curva de calibração, como pode ser observada na Equação 5:

$$LD = \frac{3,3 s}{S} \quad (5)$$

Onde:

s= desvio padrão da resposta do branco

S = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

1.8.3. Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser quantificada com precisão e exatidão confiável, sendo usado particularmente para a determinação de impurezas e produtos de degradação [144,149,150]. De forma similar ao limite de detecção, esse parâmetro pode ser determinado de diversas maneiras, sendo que normalmente o LQ está associado ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco) ou a relação sinal/ruído típica para a estimativa do limite de quantificação, que é de 10:1. A partir da curva analítica, o limite de quantificação pode ser estimado pela equação (6):

$$LQ = \frac{10 s}{S} \quad (6)$$

Em que:

s= desvio padrão da resposta do branco

S = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

1.8.4. Exatidão

Em uma metodologia analítica, a exatidão é definida como um grau de proximidade entre os resultados individuais de um procedimento experimental em relação a um valor aceito como verdadeiro. A exatidão deve ser avaliada a partir de, no mínimo, três concentrações (baixa, média e alta) que possam abranger a faixa linear do método analítico, sendo que esse processo é realizado em triplicata com a adição de quantidades conhecidas de analito na amostra (*spike*) [144,149,152].

A exatidão de uma metodologia analítica pode ser avaliada através de materiais de referência certificados, comparação de métodos, adição padrão, e ensaios de recuperação. A recuperação de um analito presente em uma amostra por ser determinado pela Equação 7:

$$Recuperação (\%) = \left(\frac{C1 - C2}{C3} \right) \times 100\% \quad (7)$$

Onde:

C1: Concentração do analito na amostra fortificada;

C2: Concentração do analito na amostra não fortificada;

C3: Concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

O preparo de amostra para a determinação da exatidão deve ser efetuado de forma independente, utilizando soluções diluídas provenientes da solução mãe da substância química de referência [148]. A única limitação deste procedimento é que o analito adicionado não está necessariamente na mesma forma que está presente na amostra, o que pode alterar os resultados de recuperação obtidos quando o processo é realizado sem adição do analito [144,149].

1.8.5. Precisão

A precisão é o parâmetro que avalia a dispersão entre os resultados obtidos através das medidas experimentais do método analítico a ser validado. Esse parâmetro pode ser determinado por meio da repetibilidade, precisão intermediária e da reprodutibilidade, sendo expressa pelo desvio padrão e coeficiente de variação [149,150].

O coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR) é determinado pela Equação 8:

$$CV = DPR \left(\frac{DP}{CMD} \right) \times 100\% \quad (8)$$

Sendo:

DP - Desvio padrão;

CMD – Concentração média determinada.

A determinação da repetibilidade deve ser feita em uma única corrida analítica, em que as amostras devem ser preparadas sob as mesmas condições de operação, mesmo analista e instrumentação. Além disso, no mínimo nove determinações que contemplem a faixa linear do método analítico, com três replicadas de cada nível (baixo, médio e alto) devem ser individualmente preparadas [148,149].

2.0. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a origem e distribuição espaço-temporal de biomarcadores lipídicos em sedimentos superficiais do estuário do Rio São Francisco.

2.2. Objetivos específicos

- Verificar a correlação espaço-temporal da matéria orgânica sedimentar com os parâmetros físicos e químicos na área em questão;
- Avaliar através de tratamentos estatísticos a influência da sazonalidade e dos padrões físico-químicos da água e sedimento na distribuição dos biomarcadores lipídicos em sedimentos superficiais do estuário do Rio São Francisco;
- Correlacionar os dados obtidos dos biomarcadores lipídicos com condições e fenômenos existentes no estuário do Rio São Francisco como oligotrofia e atividades antrópicas;
- Analisar de que forma as atividades antrópicas contribuem para a presença de poluentes como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no estuário e o risco ecológico associado à presença desses compostos.

3.0. METODOLOGIA

3.1. Área de Estudo

O sistema estuarino do Rio São Francisco ($10^{\circ}30'27''S$, $36^{\circ}23'45''W$) está localizado no Baixo São Francisco (Figura 5), na divisa entre os estados de Sergipe e Alagoas, ocupando uma faixa litorânea com uma extensão de aproximadamente 15 km. O estuário abrange áreas que fazem parte dos municípios de Brejo Grande no litoral norte do estado de Sergipe e Piaçabuçu no estado de Alagoas (Figura 5) [13,18]. Na região da foz existe uma faixa litorânea que se caracteriza por ser uma zona de terras baixas quaternárias, preenchidas por sedimentos arenosos oriundos da junção de processos de acumulação fluvial e marinha [153].

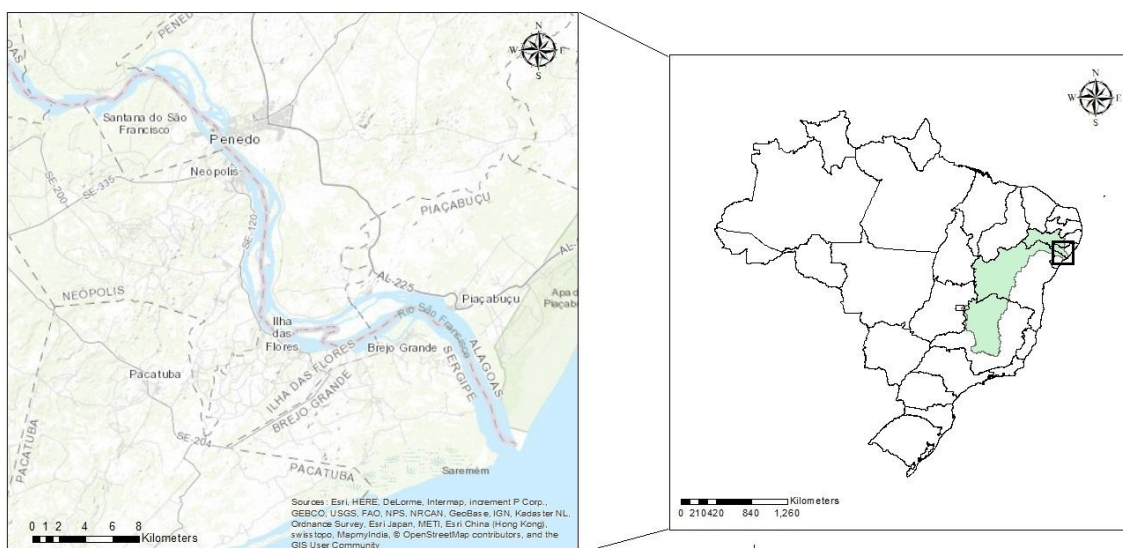


Figura 5 – Região do Baixo São Francisco. **Fonte:** Autoria Própria.

Este estuário se caracteriza como sendo um ambiente de planície costeira com duas conexões com o mar, a primeira constitui o canal principal que é responsável por mais de 95% da água fluvial que desemboca no mar e a segunda é definida como sendo um canal estreito e raso conhecido como canal do funil [154,155]. O canal principal apresenta profundidades bastante variáveis, com máxima de 18 metros nas proximidades da cidade de Piaçabuçu e 10 metros na região da foz, sendo que vale destacar que em regiões próximas à foz existem vários bancos de areia submersos

que, no período de maré baixa são expostos, gerando uma forte zona de arrebenção de ondas [156]. Segundo Medeiros (2003) [156], duas massas de água predominam na região adjacente a foz do rio São Francisco: águas costeiras e águas tropicais de superfície. Estas águas tropicais apresentam salinidade entre 35,9 a 36,9‰, sendo que em regiões próximas a foz é possível observar esse teor de salinidade em algumas ocasiões.

O ecossistema na região de estudo apresenta diversas vegetações características de mata atlântica, mangue, restingas e várzeas. Os manguezais tendem a se expandir ao longo dos canais e ilhas, desaparecendo à medida que ocorre a dessalinização em função da água doce proveniente dos rios. Algumas espécies vegetais lenhosas típicas como *Rhizophora mangle* e *Avicennia schauertiana* são amplamente encontradas nessa região, sem mencionar que o sudoeste do sistema estuarino abrange uma pequena parte da área de entorno da reserva biológica de Santa Isabel, local de desova de tartarugas marinhas [157].

Na área de estudo destacam-se algumas atividades econômicas relacionadas à pesca próxima à costa e ao estuário, como a aquicultura (peixes e camarão) e a agricultura, especialmente o cultivo de coco [157]. A cidade de Brejo Grande se destaca como sendo um dos maiores produtores de arroz no estado de Sergipe, em grande parte devido às terras inundáveis na região que favorecem a disseminação desse tipo de cultura. Boa parte das atividades agrícolas presentes no município é destinada a agricultura de subsistência [158]. Entretanto, a restinga tem sido muito perturbada com o crescimento da pecuária na região, uma vez que a extração e substituição dessa vegetação por pastagens vêm promovendo o empobrecimento do solo na região [157,159].

Somado a isso, a presença de barragens que vêm modificando o curso do rio tem alterado o volume de água no canal principal. Isso conseqüentemente acarreta na interrupção do ciclo natural de cheias nas lagoas marginais que atuam como berçário natural de espécies de peixes, erosão das margens e comprometimento dos processos de captação e drenagem dos perímetros de irrigação [13,18].

Este complexo estuarino apresenta apenas um tipo de clima, que é classificado como tropical semi-úmido, no qual a região apresenta uma temperatura média de 25°C

com amplitude térmica inferior a 4°C. A evaporação anual apresenta variações em torno de 2.300 mm e a precipitação média anual varia de 800 a 1.300 mm. Duas estações demarcam a região: o período chuvoso, que ocorre entre os meses de abril a agosto e o período seco, que ocorre entre setembro e março [154,156]. Contudo, nas proximidades do oceano as chuvas distribuem-se por todo o ano, mesmo que estas sejam mais concentradas no outono e inverno [154].

Esse sistema tanto apresenta um inestimável valor ecológico devido a sua ampla diversidade de fauna e flora, quanto econômico, uma vez que a atividade de turismo também é predominante no estuário, com a presença de embarcações e pousadas em seu entorno, o que conseqüentemente gera emprego e renda para os moradores da região.

3.2. Coleta das amostras

As amostras de sedimento superficial foram coletadas no estuário do Rio São Francisco, localizado entre as cidades de Brejo Grande, no Estado de Sergipe e Piaçabuçu, no Estado de Alagoas (Tabela 3 e Figura 6). Elas foram coletadas em duas campanhas, uma no verão de 2013 e outra no inverno de 2013, usando uma draga Van Veen (interface com água; 0 a 10 cm de profundidade), sobre uma coluna d'água de 0,92 a 14 m. As amostras P7 e P8 foram coletadas em áreas próximas a cidade de Piaçabuçu, no qual se encontra um porto onde estão presentes várias embarcações de pequeno porte.

Tabela 3 – Pontos de amostragem e localizações geográficas.

Pontos	Coordenadas geográficas	
	Latitude S	Longitude O
P1	10° 30' 42,6"	36° 24' 08,2"
P2	10° 30' 07,7"	36° 23' 52,9"
P3	10° 29' 50,0"	36° 23' 32,6"
P4	10° 28' 40,8"	36° 24' 33,0"
P5	10° 28' 13,9"	36° 24' 01,8"
P6	10° 26' 57,1"	36° 24' 54,1"
P7	10° 24' 47,5"	36° 26' 09,1"
P8	10° 23' 54,9"	36° 26' 39,2"
P9	10° 24' 39,1"	36° 27' 52,4"
P10	10° 25' 07,3"	36° 28' 26,7"
P11	10° 25' 20,0"	36° 27' 56,0"

As amostras coletadas foram armazenadas em recipientes de alumínio previamente limpos, no qual foram adicionados alguns mililitros de diclorometano de forma a evitar a ação de microorganismos que possam provocar a degradação do sedimento.

Após a amostragem, as amostras foram estocadas em caixas térmicas até serem armazenadas no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP) em um freezer a uma temperatura de cerca de -4°C . Cerca de 100 gramas de cada amostra foram secas por liofilização por um período de 48 horas e posteriormente armazenadas em um refrigerador a aproximadamente 4°C .

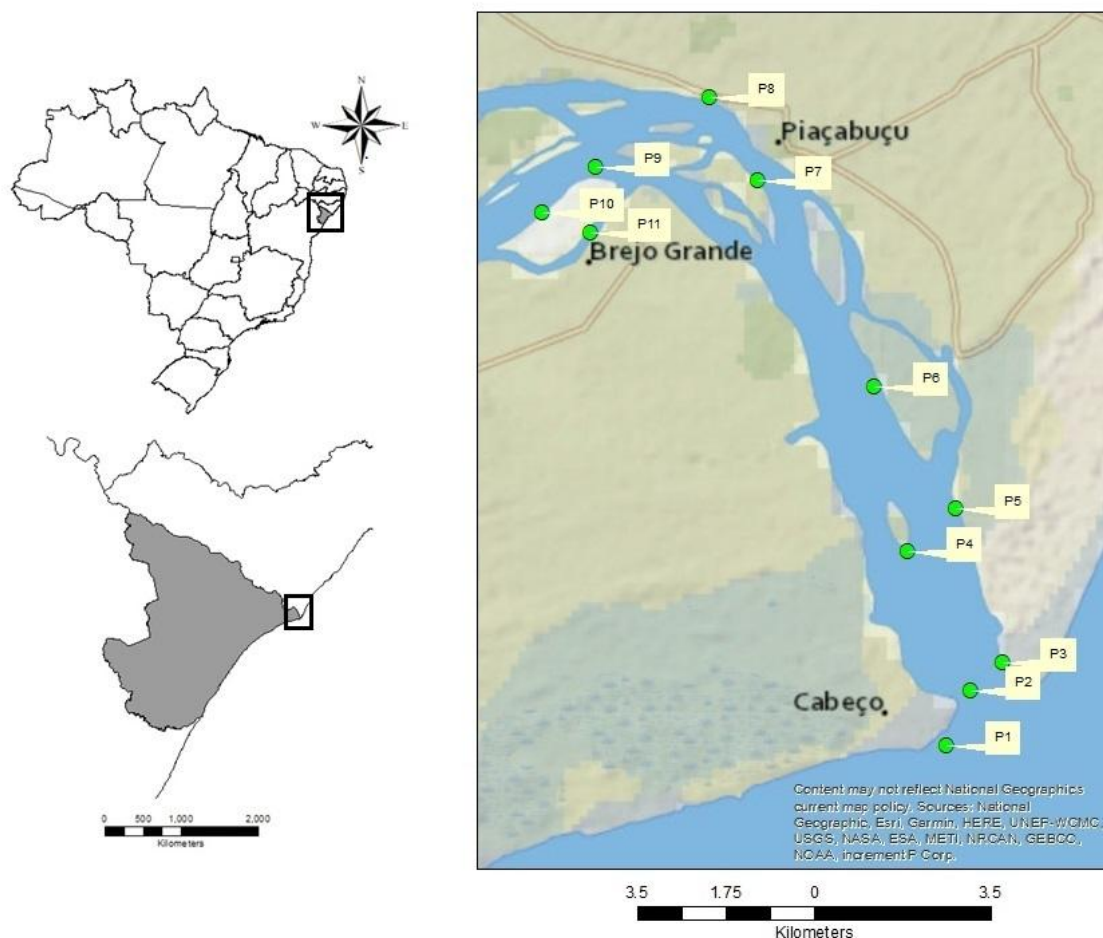


Figura 6 - Localização da região de estudo e dos locais de amostragem no estuário do Rio São Francisco. **Fonte:** Autoria própria.

3.3. Análise de parâmetros físico-químicos da água

Foram também avaliados a transparência da água utilizando um disco de Secchi, profundidade de coleta, sem mencionar a temperatura da água e o pH usando um termômetro e um medidor de pH portátil. Além disso, a salinidade superficial da água foi medida por meio de um salinômetro de campo em uma coluna d'água a 0,3 m.

3.4. Materiais e reagentes

Neste estudo foi utilizado uma solução padrão contendo os 16 HPA classificados pela US-EPA como poluentes prioritários [Naftaleno (Naf), acenaftileno (Ace), acenafteno (Acf), fluoreno (Fl), fenantreno (Fen), antraceno (Ant) fluoranteno (Flt), pireno (Pir), criseno (Cri), benzo[a]antraceno (BaA), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), benzo(g,h,i)perileno (BghiP), dibenz(a,h)antraceno (DahA) e indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP), AccuStandard, EUA) na concentração de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ dissolvido em diclorometano:benzeno (1:1); uma solução contendo padrões subrogados deuterados (Naftaleno- d_8 , acenafteno- d_{10} , fenantreno- d_{10} , perileno- d_{10} e criseno- d_{10} , Supelco, EUA) dissolvida em hexano na concentração de $4000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ e uma solução padrão contendo o padrão interno p-terfenil- d_{14} (AccuStandard, EUA) em uma concentração de $2000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ dissolvida em hexano.

Em relação aos HA, foram utilizados uma solução de *n*-alcanos (*n*- C_8 – *n*- C_{40}) contendo os isoprenóides pristano e fitano de $500 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ em diclorometano (AccuStandard, EUA), uma solução de padrão de interno deuterado do hexacosano (*n*- $C_{16}d$) e soluções de padrão subrogado deuterado do dodecano (*n*- $C_{12}d$), eicosano (*n*- $C_{20}d$), tetracosano (*n*- $C_{24}d$) e triacontano (*n*- $C_{30}d$) na concentração de $100 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ em diclorometano. Além disso, foram utilizadas soluções metiladas do ácido láurico (*n*- $C_{12:0}$), ácido palmítico (*n*- $C_{16:0}$), ácido heptadecanóico (*n*- $C_{17:0}$), ácido esteárico (*n*- $C_{18:0}$), ácido oléico (*n*- $C_{18:1\omega 9}$), ácido beénico (*n*- $C_{22:0}$), ácido tetracosanóico (*n*- $C_{24:0}$) e ácido octacosanóico (*n*- $C_{28:0}$) em uma concentração de $1000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ dissolvida em diclorometano (Sigma Aldrich, EUA) e do padrão interno hexametilbenzeno (HMB) em diclorometano em uma concentração de $1000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (Sigma Aldrich, EUA).

Os procedimentos de extração e *clean-up* foram realizados com hexano e diclorometano grau HPLC (Panreac, Espanha), sílica (60-230 mesh – Êxodo Científica, Brasil), alumina neutra (70-230 mesh – Êxodo Científica, Brasil), sulfato de sódio anidro, micropipeta de 10-100 μL (Katal), balão de fundo chato (50 mL) e balão volumétrico (1 e 5 mL). Foram utilizados ácido clorídrico concentrado grau P.A (Hexis Científica, Brasil), soluções metanólicas de hidróxido de potássio a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e cloreto de acetila a 99% (Merck, Alemanha), balões (125 mL) e vials (4 mL) para as reações de saponificação e metilação. A limpeza das vidrarias foi efetuada com detergente neutro a 5%, água ultrapura e hexano grau P.A (Proquímicos, Brasil) e acetona grau P.A (Êxodo Científica, Brasil).

3.5. Equipamentos

Foi utilizada uma balança analítica (Shimadzu, AY220), uma cuba de ultrassom modelo Cristófoli, estufa TE-393/1 (Tecnal), liofilizador L101 (Liotop), ultrafreezer UFR30 (Liotop), centrífuga (EduTec EEQ – II04/B), um evaporador rotatório (Fisaton – 801) e um cromatógrafo hifenado a um espectrômetro de massas (Shimadzu GC/MS TQ8040) equipado com um amostrador automático AOC5000Plus e um injetor split/splitless. A análise quantitativa e qualitativa dos biomarcadores foi realizada com o software GCMS Solution 4.2 (Shimadzu, Japão).

3.6. Análise granulométrica e determinação do teor de matéria orgânica

Aproximadamente 10 g de sedimento das amostras liofilizadas foram pesados e macerados com o auxílio de grau e pistilo de porcelana. A amostra foi peneirada com o auxílio de uma peneira com malhas de 0,063 mm, no qual ocorreu a separação da fração fina da grossa. A fração fina coletada corresponde ao silte e argila ($<63 \mu\text{m}$), enquanto a fração grossa se refere à areia.

O teor de matéria orgânica presente em cada amostra foi determinado por meio do método descrito por Uncles e colaboradores (2015) [160] com algumas modificações, utilizando 5 g de sedimento, que foram calcinados a uma temperatura de 500°C por um período de 4 horas. Posteriormente, as amostras foram mantidas acondicionadas em

um dessecador até a pesagem e avaliação da massa perdida. Este procedimento foi realizado em triplicata e avaliado a diferença de massas usando a Equação 9 [161].

$$\% \text{Morg.} = \frac{Pf}{Pi} \times 100 \quad (9)$$

Sendo,

%M_{org.} – Percentual de matéria orgânica;

P_f– Peso final do cadinho após calcinação com a massa de sedimento;

P_i – Peso inicial do cadinho com a massa de sedimentos.

3.7. Procedimento de ativação do cobre

O procedimento de ativação de limalhas de cobre é realizado para a remoção de enxofre elementar do extrato lipídico. O procedimento (Método US-EPA 3660B) é realizado como descrito abaixo [162]:

1. Transferir pequenos pedaços de cobre para um béquer contendo uma solução de ácido clorídrico (HCl) 10% e deixar em banho ultrassônico por 10 minutos;
2. Retirar o metal do recipiente e lavar com água destilada três vezes;
3. Enxaguar o cobre com acetona grau P.A e hexano grau P.A separadamente por mais três vezes;
4. Transferir o cobre para um frasco de vidro contendo hexano grau HPLC.

3.8. Extração e *clean-up* dos hidrocarbonetos no sedimento

O fluxograma apresentado na Figura 7 ilustra de forma esquemática o procedimento de extração e fracionamento dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos, adaptado a partir dos estudos de Santos, 2011 [35].

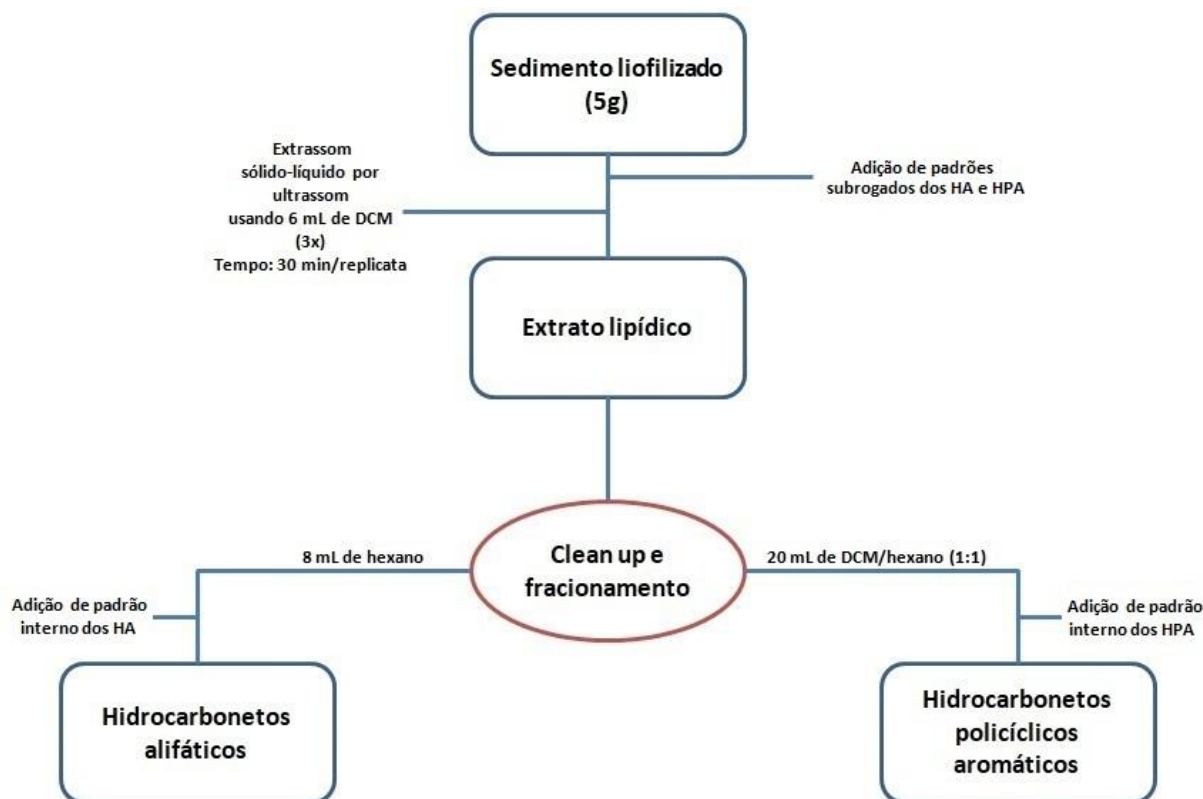


Figura 7 – Fluxograma do processo de extração e fracionamento dos hidrocarbonetos em sedimentos. **Fonte:** Autoria própria.

Os hidrocarbonetos foram extraídos utilizando 5 g de sedimento liofilizado que foi previamente pesado em um tubo de ensaio com boca rosqueável, aos quais foram adicionados 6,0 mL de diclorometano e o tubo foi homogeneizado manualmente.

A amostra foi submetida ao ultrassom (Frequência: 42 Hz; Potência: 170 Watts) (Figura 8) para a extração dos hidrocarbonetos por um período de 30 minutos para então ser centrifugada a 1000 rpm por 1 minuto. O sobrenadante foi transferido para um balão de fundo redondo com boca esmerilhada. O procedimento de extração foi repetido mais duas vezes.



Figura 8 – Extração por ultrassom. **Fonte:** Autoria própria.

Uma pequena quantidade de cobre, previamente ativado com solução aquosa de HCl a 10% foi adicionada aos extratos. A amostra foi concentrada até um volume de aproximadamente 2,0 mL utilizando um evaporador rotativo (80 rpm a 40°C). Uma alíquota de 8,0 mL de *n*-hexano foi adicionada, e novamente o extrato foi concentrado a 2,0 mL, de forma que o mesmo estivesse no mesmo solvente que o processo de *clean-up* para a obtenção da primeira fração (Hidrocarbonetos alifáticos).

O processo de *clean-up* foi efetuado baseado no trabalho realizado por Santos (2015) [144] com algumas modificações. A sílica (SiO_4), a alumina neutra (Al_2O_3) e o sulfato de sódio (Na_2SO_4) foram previamente calcinados a 400°C por um período de 4 horas. A sílica e a alumina neutra foram desativadas a 5% e a 2% (m/v) com água ultrapura sob agitação por 10 minutos.

O preparo da coluna empacotada (Figura 9) foi efetuado da seguinte forma: a) lavagem da coluna de vidro com diclorometano; b) adição de lã de vidro na base da coluna e posterior lavagem da mesma com a torneira aberta utilizando diclorometano; c) adição do sulfato de sódio de forma a nivelar a base da coluna; d) adição de diclorometano em aproximadamente 5 cm da base da coluna, deixando a torneira aberta; e) lenta adição de 1,0 g de alumina neutra desativada na coluna com a torneira fechada para que não ocorra a formação de bolhas e rachaduras; f) abertura da torneira após a limpeza das paredes da coluna; g) homogeneização de 2,0 g de sílica

gel desativada com diclorometano e lenta adição deste a coluna e h) adição de sulfato de sódio anidro, sendo efetuado o escoamento de solvente até o solvente atingir o nível do sulfato de sódio.

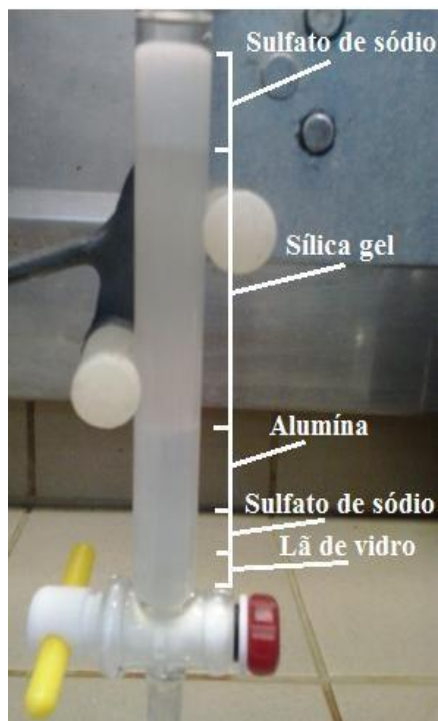


Figura 9 – Coluna empacotada para clean-up e fracionamento. Fonte: Santos, 2015 [163].

Após a coluna ser preparada, ela foi eluída com 10 mL de hexano de forma a preparar a coluna para receber o extrato da amostra. Depois disso, 2,0 mL do extrato foram adicionados à coluna e então o recipiente que continha a amostra foi lavado com hexano e transferido para a coluna de *clean-up*. A eluição do extrato foi realizada utilizando 8,0 mL de *n*-hexano para a obtenção da primeira fração referente aos hidrocarbonetos alifáticos (F1). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos correspondentes à segunda fração (F2) foram eluídos utilizando uma mistura de 20 mL de diclorometano/hexano (1:1, v/v).

Os eluentes foram então concentrados ao volume de aproximadamente 1,0 mL e transferidos para balões de 1,0 mL. A estes foram adicionados 25 μ L do padrão interno deuterado dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-C₁₆d, 100 μ g mL⁻¹ em hexano) a fração F1 e 25 μ L do padrão interno dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (p-terfenil-d₁₄, 1 ng mL⁻¹ em hexano) e avolumados a 1,0 mL para posterior análise no CG-EM.

3.9. Extração, saponificação e metilação dos ácidos graxos no sedimento

O procedimento para a determinação dos ácidos graxos nas amostras de sedimento é mostrado na Figura 10, sendo uma adaptação de trabalhos desenvolvidos por Hansel (2000) e Fang e colaboradores (2014) [164,165]. Os ácidos graxos foram extraídos por ultrassom usando 6 mL de uma mistura de diclorometano e metanol (2:1) em triplicata. O extrato foi concentrado e transferido para tubos de ensaio de 100 mL, em que foi adicionada uma mistura de hidróxido de potássio (KOH) em metanol (MeOH) a 0,5 mol L⁻¹ para que às amostras fossem submetidas ao processo de saponificação em banho de areia a 80°C por 2 horas. A saponificação teve como objetivo converter os ácidos graxos em sais de ácido, permitindo que a fração ácida fosse separada da fração neutra através de extração líquido-líquido.

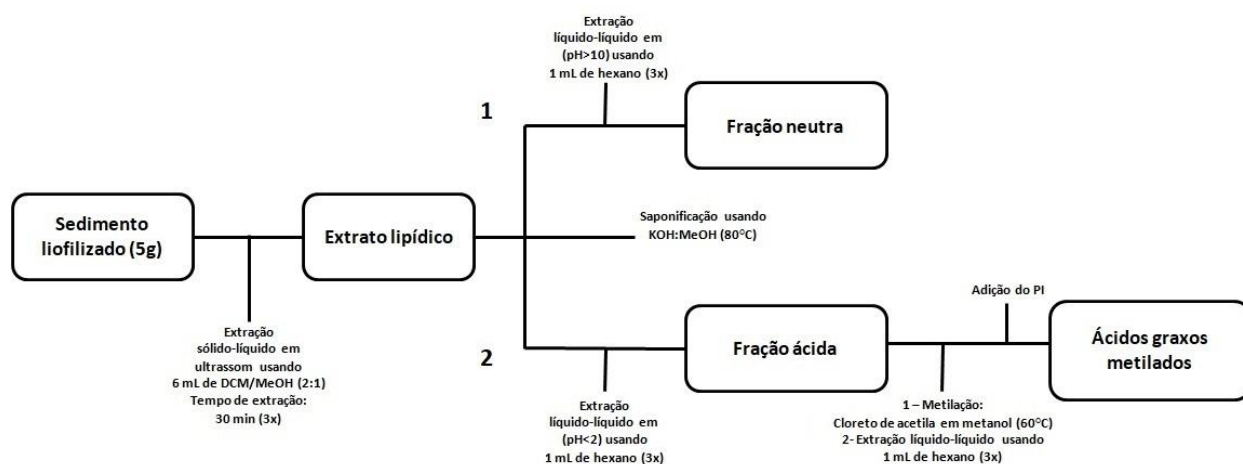


Figura 10 – Procedimento para a determinação dos ácidos graxos nos sedimentos. **Fonte:** Autoria própria.

A extração líquido-líquido foi realizada com uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a 5% (v/v) e hexano. Esse procedimento foi realizado em triplicata de forma a retirar a fração neutra do extrato submetido à reação de saponificação. Uma alíquota de 3 mL de ácido clorídrico concentrado a 5 mol L⁻¹ foi adicionada a fração contendo os sais de ácido e então novamente a extração líquido-líquido, agora a pH < 2, foi realizada para a obtenção da fração orgânica contendo os ácidos graxos com 3 mL de hexano em triplicata.

Os extratos ácidos foram concentrados a um volume de 1 mL no rota-evaporador e submetidos à reação de metilação (esterificação/transesterificação de Fisher de ácidos graxos) com o intuito de diminuir a polaridade dos ácidos carboxílicos (Figura 11). O procedimento da reação foi realizado da seguinte forma: Em um vial de 4 mL o extrato foi concentrado até a secra usando nitrogênio e 1 mL de metanol foi adicionado e então as amostras foram armazenadas em um refrigerador. Um volume de 50 μ L de cloreto de acetila em metanol foi adicionado lentamente na fração ácida recém-resfriada e esta foi mantida em aquecimento em banho de areia a 60°C por 6 horas. Após o período de 6 horas, foram adicionados 0,5 mL da solução de NaCl a 5% (v/v) a amostra e realizada a extração líquido-líquido com 1 mL de hexano em triplicata. A fração orgânica respectiva aos ácidos graxos metilados foi concentrada a aproximadamente 1 mL no rota-evaporador e foram adicionados 25 μ L do padrão interno hexametilbenzeno (100 μ g mL⁻¹ em hexano) para análise das amostras por CG-EM.

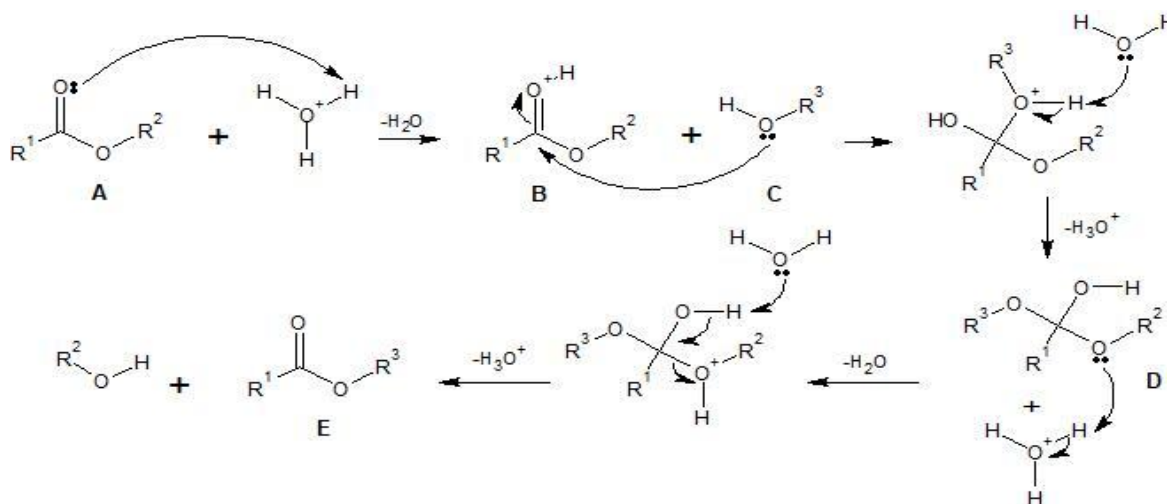


Figura 11 – Reação de metilação para a obtenção dos ácidos graxos metilados. **Fonte:** Adaptado de Hansel, 2000 [164]. R = H (esterificação), R = C_nH_{2n+1} (transesterificação).

3.10. Carta de controle de qualidade

A revalidação do método analítico consistiu na avaliação dos seguintes parâmetros: linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão.

3.10.1.Linearidade

As soluções de trabalho e intermediárias (Padrão, subrogados e padrão interno dos hidrocarbonetos e ácidos graxos metilados) foram preparadas a partir da diluição das soluções concentradas citadas no Item 3.4 em balões de 5 mL utilizando *n*-hexano como solvente. A Tabela 4 mostra as concentrações das soluções de trabalho utilizadas neste estudo.

Tabela 4 – Concentração das soluções de trabalho.

Soluções padrão	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Hidrocarbonetos alifáticos	100,0
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	1,00
Ácidos graxos metilados	100,0
Hexametilbenzeno	100,0

A linearidade do método foi avaliada a partir de curvas analíticas, em que foram calculados o coeficiente angular (a) e coeficiente linear (b), bem como o coeficiente de correlação (r). De acordo com a ANVISA (2003) [148] e o INMETRO (2017) [149], o método analítico é considerado linear se apresentar um coeficiente de correlação maior ou igual a 0,99 e 0,90, respectivamente. A quantificação dos analitos foi realizada através do método de padronização interna, que consistiu na adição de compostos de características semelhantes aos analitos ao final do preparo de soluções da curva de calibração e dos extratos das amostras obtidos por meio das metodologias experimentais [144]. O hexadecano deuterado (*n*-C₁₆d) e o p-terfenil-d₁₄ foram os padrões internos dos HA e HPA, respectivamente, enquanto o padrão interno dos ácidos graxos metilados foi o hexametilbenzeno.

Os níveis de concentração da curva dos hidrocarbonetos alifáticos foram de 0,0005, 0,0010, 0,0025, 0,0050, 0,010, 0,050, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, enquanto que a curva de calibração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi preparada na faixa de 5, 10, 25, 50 e 100 ng mL⁻¹. A curva de calibração dos ácidos graxos metilados foi preparada nas concentrações de 0,1, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 e 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

3.10.2.Limites de detecção e quantificação

O limite de quantificação (LQ) e o limite de detecção (LD) para cada HPA foram obtidos a partir de três ensaios realizados por ultrassom no qual foram adicionadas em sulfato de sódio anidro calcinado as menores concentrações aceitáveis dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (5 ng mL^{-1} para os HPA), além de um branco. O LQ e o LD foram determinados utilizando as Equações 10 e 11 através do desvio padrão (s) das concentrações obtidas [149,151].

$$LQ = 0 + 10s \quad (10)$$

$$LD = 0 + 3,3s \quad (11)$$

3.10.3.Precisão e exatidão

A precisão e exatidão do método foram avaliadas pelos ensaios de recuperação, no qual foram efetuadas seis extrações de sedimentos em dois níveis de fortificação para os HA ($0,1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ e $1,0 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) e os HPA (5 ng g^{-1} e 50 ng g^{-1}) em dias alternados. A recuperação dos hidrocarbonetos foi obtida através da Equação 12 [35], em que foi efetuada uma comparação entre os padrões que foram adicionados antes do procedimento de extração e o extrato em que os padrões (HA e HPA e seus respectivos padrões sub-rogados) foram adicionados após a extração e concentração.

$$\%R = \frac{\frac{\text{Área do analito (adição antes da extração)}}{\text{Área do Padrão Interno}}}{\frac{\text{Área do analito (adição depois da concentração)}}{\text{Área do Padrão Interno}}} \times 100 \quad (12)$$

O método é considerado eficiente se apresentar recuperações entre 70 a 120% com coeficiente de variação de menor que 20%. Porém, dependendo da complexidade da amostra, a recuperação pode ser de 30 a 140%, com coeficiente de variação de 20% [166].

3.11. Condições cromatográficas de análise

A análise qualitativa e quantitativa dos hidrocarbonetos (HA e HPA) e ácidos graxos foi realizada em um cromatógrafo a gás hifenizado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu, modelo GC/MS TQ 8040. Uma coluna capilar SH-

RTX5SiMS [30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 μm de espessura do filme (5%-difenil-95%-dimetilpolisiloxano)] foi utilizada nas condições cromatográficas apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições cromatográficas utilizadas na análise qualitativa e quantitativa da dos HA, HPA e ácidos graxos metilados.

Parâmetros	HA	HPA	Ácidos graxos metilados
Temperatura do injetor	300°C	300°C	280°C
Temperatura da interface	300°C	300°C	300°C
Fonte de íons	280°C	280°C	200°C
Gás de arraste	Hélio (99,995%)	Hélio (99,995%)	Hélio (99,995%)
Vazão do gás de arraste	2,0 mL min ⁻¹	1,2 mL min ⁻¹	1,2 mL min ⁻¹
Injeção	Modo splitless por 1 minuto	Modo splitless por 1 minuto	Modo splitless por 1 minuto
Volume de injeção	1 μL	1 μL	1 μL
Modo de operação do espectro de massa	SIM, com ionização por elétrons (70 eV)	MRM, com ionização por elétrons (70 eV)	SIM, com ionização por elétrons (70 eV)
Programação de temperatura do forno	40°C por 3 min, 40 - 320°C a 6°C min ⁻¹ , com isoterma de 20 min	40°C por 1 min, 40 – 150°C a 20°C min ⁻¹ , 150 – 220°C a 10°C min ⁻¹ , 220°C-245°C a 5°C min ⁻¹ , 245 - 300°C a 10°C min ⁻¹ , com isoterma de 7 min	60°C por 2 min, 60 – 150 a 10°C min ⁻¹ , 150 - 300°C a 3°C min ⁻¹ , com isoterma de 1 min.

Os analitos (HA, HPA e ácidos graxos metilados) foram identificados pelo seu tempo de retenção baseado em soluções padrão certificadas, íons de quantificação e de qualificação. Os parâmetros otimizados para a determinação dos HPA pelo modo MRM e são mostrados na Tabela 6, enquanto os parâmetros SIM usados para a determinação dos HA e ácidos graxos metilados são mostrados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. Além disso, cromatogramas relacionados aos padrões de HPA, HA e ácidos graxos são apresentados nos Apêndices A, B e C, respectivamente.

Tabela 6 – Parâmetros MRM otimizados para cada transição dos HPA pelo GC/MS TQ 8040.

Composto	t _R (min)	IQ _t (m/z)	EC (V)	IQ ₁ 1 (m/z)	EC (V)	IQ ₁ 2 (m/z)	EC (V)
Naf-d ₈	7,26	136 → 108	18	136 → 134	18	136 → 84	18
Naf	7,29	128 → 102	18	128 → 78	18	128 → 76	24
Ace	9,75	152 → 126	24	152 → 150	27	152 → 102	24
Ace-d ₁₀	9,99	162 → 160	18	162 → 158	24	162 → 134	24
Acf	10,05	153 → 151	24	153 → 127	24	153 → 77	30
FI	11,11	165 → 163	30	165 → 115	24	165 → 139	24
Fen-d ₁₀	13,12	188 → 160	24	188 → 158	30	188 → 186	18
Fen	13,17	178 → 152	18	178 → 176	24	178 → 150	42
Ant	13,30	178 → 152	18	178 → 176	24	178 → 128	24
Flt	16,14	202 → 200	30	202 → 152	30	202 → 176	30
Pir	16,78	202 → 200	30	202 → 152	39	202 → 175	39
pTer-d ₁₄	17,42	244 → 240	30	244 → 242	18	244 → 226	18
BaA	20,79	228 → 226	30	228 → 202	24	228 → 224	45
Cri-d ₁₂	20,80	240 → 236	30	240 → 238	18	240 → 212	30
Cri	20,88	228 → 226	30	228 → 202	24	228 → 224	45
BbF	23,73	252 → 250	30	252 → 249	45	252 → 226	30
BkF	23,81	252 → 250	30	252 → 249	42	252 → 226	30
BaP	24,59	252 → 250	30	252 → 249	30	252 → 249	45
Per-d ₁₂	24,64	264 → 260	30	264 → 236	30	264 → 262	30
IcdP	27,81	276 → 274	30	276 → 273	45	276 → 250	30
DahA	27,96	278 → 276	30	278 → 274	45	278 → 252	30
BghiP	28,56	276 → 274	42	276 → 272	45	276 → 248	45

t_R – Tempo de retenção; IQ_t – Íon de quantificação; IQ₁ – Íon de qualificação; E.C – Energia de colisão.

Tabela 7 – Parâmetros SIM relativos ao tempo de retenção, íons de quantificação e identificação dos HA analisados pelo GC/MS TQ 8040.

Composto	t _R (min)	Íon de quantificação (m/z)	Íon de identificação (m/z)	Composto	t _R (min)	Íon de quantificação (m/z)	Íon de identificação (m/z)
n-C ₈	4,42	85	57	n-C ₂₃	34,32	57	71
n-C ₉	6,26	57	85	n-C ₂₄ d	35,13	66	82
n-C ₁₀	8,98	57	71	n-C ₂₄	35,69	57	71
n-C ₁₁	11,63	57	71	n-C ₂₅	37,01	57	71
n-C ₁₂ d	13,73	66	50	n-C ₂₆	38,28	57	71
n-C ₁₂	14,15	57	71	n-C ₂₇	39,50	57	71
n-C ₁₃	16,53	57	71	n-C ₂₈	40,68	57	71
n-C ₁₄	18,76	57	71	n-C ₂₉	41,82	57	71
n-C ₁₅	20,86	57	71	n-C ₃₀ d	42,34	66	82
n-C ₁₆ d	22,36	66	82	n-C ₃₀	42,93	57	71
n-C ₁₆	22,84	57	71	n-C ₃₁	43,99	57	71
n-C ₁₇	24,73	57	71	n-C ₃₂	45,03	57	71
Pristano	24,78	71	57	n-C ₃₃	46,03	57	71
n-C ₁₈	26,52	57	71	n-C ₃₄	47,01	57	71
Fitano	26,62	57	71	n-C ₃₅	47,95	57	71
n-C ₁₉	28,22	57	71	n-C ₃₆	48,87	57	71
n-C ₂₀ d	29,33	66	82	n-C ₃₇	49,77	57	71
n-C ₂₀	29,84	57	71	n-C ₃₈	50,73	57	71
n-C ₂₁	31,40	57	71	n-C ₃₉	51,83	57	71
n-C ₂₂	32,89	57	71	n-C ₄₀	53,11	57	71

t_R – Tempo de retenção

Tabela 8 – Parâmetros SIM relativos ao tempo de retenção, íons de quantificação e identificação dos ácidos graxos metilados analisados pelo GC/MS TQ 8040.

Composto	t_R (min)	Íon de quantificação (m/z)	Íon de identificação (m/z)
n-C _{9:0}	8,93	74	87, 55
n-C _{10:0}	10,40	74	87, 133
n-C _{11:0}	11,80	74	87, 55
HMB	12,30	147	162, 148
n-C _{12:0}	13,43	74	87, 55
n-C _{13:0}	15,39	74	87, 55
n-C _{14:0}	17,67	74	87, 55
n-C _{14-Me}	19,46	74	87, 55
n-C _{15:0}	20,22	74	87, 55
n-C _{16:0}	22,95	74	87, 55
n-C _{17:0}	25,75	74	87, 55
n-C _{18:1ω9}	27,77	55	74, 69
n-C _{18:0}	28,57	74	87, 55
n-C _{20:0}	34,07	74	87, 55
n-C _{22:0}	39,30	74	87, 55
n-C _{24:0}	44,20	74	87, 57
n-C _{26:0}	48,78	74	87, 75
n-C _{28:0}	53,07	74	87, 57

t_R – Tempo de retenção; n-C_{14-Me} - Ácido tetranóico metilado com um grupo metil em sua estrutura.

3.12. Análise estatística

Para determinar se o conjunto de dados ou variáveis obtidas nesse trabalho apresenta distribuição normal foi utilizado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk ($p < 0,01$), enquanto que o teste não paramétrico de Wilcoxon ($p < 0,01$) foi utilizado para avaliar se existe diferença significativa entre as concentrações de biomarcadores obtidas nos dois períodos de amostragem. Além disso, a influência de parâmetros físico-químicos da água e sedimento na distribuição da matéria orgânica e dos biomarcadores lipídicos no estuário foi avaliada estatisticamente por meio das correlações de Spearman ($p < 0,01$). As análises estatísticas foram realizadas com os softwares Statistica 8.0 (Statsoft Inc, Tulsa, EUA) e Past 3.21 (Oyvind Hammer, Universidade de Oslo, Noruega).

4.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Figuras de mérito

4.1.1. Linearidade

Conforme subitem 3.10.1, a linearidade foi determinada por curvas de calibração, apresentando resposta linear na faixa de trabalho de $5,0 \text{ ng mL}^{-1}$ a 100 ng mL^{-1} para os HPA; $0,005 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ a $10 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ para os HA; e $0,1 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ a $10 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ para os ácidos graxos metilados. As equações da reta de cada analito (HA, HPA e ácidos graxos metilados) e dos padrões subrogados (HA e HPA), bem como seus respectivos coeficientes de correlação linear são apresentadas nos Apêndices C, D e E.

Os coeficientes de correlação dos analitos avaliados no presente estudo se apresentaram dentro da faixa aceitável de acordo com os critérios de aceitabilidade informados por órgãos nacionais como a ANVISA (2017) e o INMETRO (2003) [148,149]. Os coeficientes de correlação devem apresentar valores acima de 0,99 e 0,90, respectivamente.

4.1.2. Limites de detecção e quantificação

A determinação do LQ e LD dos HPA foi realizada através do desvio padrão obtido para cada analito nos experimentos com o sulfato de sódio anidro, em que esses valores foram aplicados nas equações 10 e 11 [149,151]. O Apêndice F apresenta os valores de LD e LQ obtidos para os HPA individuais. O limite de quantificação (LQ) variou de $0,30 \text{ ng g}^{-1}$ (pireno) a $2,53 \text{ ng g}^{-1}$ (antraceno), enquanto o limite de detecção variou de $0,10 \text{ ng g}^{-1}$ (Pireno) a $0,83 \text{ ng g}^{-1}$ (antraceno).

4.1.3. Precisão e exatidão

Conforme subitem 3.10.3, as amostras de sedimento superficial foram avaliadas em triplicata em dois níveis de concentração de analitos. Segundo a Comissão Europeia (2017) [166], o método analítico é considerado eficiente se apresentar valores de recuperação entre 70 a 120% com um coeficiente de variação menor ou igual a 20%. Entretanto, recuperações entre 30 a 140% são aceitáveis se forem consistentes ($\text{CV} \leq 20\%$).

As recuperações dos HA para o ensaio relativo à adição $0,1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ apresentaram variação de 21,61% (n-C₉) a 130,58% (fitano) com valor médio de 94,42%, enquanto

que as recuperações desses compostos relativos à adição de $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$ de HA apresentaram variação de 66,72% ($n\text{-C}_9$) a 128,79% ($n\text{-C}_{33}$) com valor médio de 117,38% (Apêndice G). Os coeficientes de variação ficaram entre 4,77 ($n\text{-C}_{27}$) a 20,27% ($n\text{-C}_{10}$) para o nível de contaminação do sedimento de $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ e de 2,32 ($n\text{-C}_{16}$) a 14,82% ($n\text{-C}_{36}$) para o nível de contaminação do sedimento de $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$.

As recuperações dos HPA para o ensaio de fortificação relativo à adição 5 ng g^{-1} apresentaram variação de 59,40% (acenaftileno) a 115,80% (antraceno) com valor médio de 111,30%, enquanto que a recuperação desses compostos relativos à adição de $50,0 \text{ ng g}^{-1}$ de HPA apresentaram variação de 72,03% (benzo[a]antraceno) a 126,86% (criseno) com valor médio de 86,44% (Apêndice H). Os coeficientes de variação ficaram entre 1,6 (dibenzo[a,h]antraceno) a 18,8% (benzo[k]fluoranteno) para o nível de adição do padrão do sedimento de 5 ng g^{-1} e de 0,20 (pireno) a 14,40% (naftaleno) para o nível de adição do padrão do sedimento de $50,0 \text{ ng g}^{-1}$.

Diferente de outros trabalhos que utilizaram a técnica de Soxhlet, como o de Ferreira e colaboradores (2012) [167], em que a recuperação de naftaleno em amostras sólidas foi baixa devido à sua alta volatilidade em relação aos outros HPA prioritários, este trabalho apresentou bons resultados, no qual foram obtidas recuperações nos dois níveis de adição entre 70 a 130% com coeficiente de variação abaixo de 20% para os compostos estudados. Embora recuperações baixas tenham sido encontradas para *n*-alcanos de menor massa molecular ($n\text{-C}_9$ a $n\text{-C}_{13}$ para o ensaio de adição de $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$), o método de extração se mostrou eficiente, de forma que as recuperações estiveram acima dos valores encontrados por Ferreira e colaboradores [167], que obtiveram recuperações entre 55 a 113% para os hidrocarbonetos alifáticos.

Para os padrões subrogados dos HA as recuperações foram de 66,32% ($n\text{-C}_{12d}$), 96,83% ($n\text{-C}_{20d}$), 97,32% ($n\text{-C}_{24d}$) e de 95,29% ($n\text{-C}_{30d}$) para o nível de adição de $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ (Apêndice G), com coeficientes de variação de 0,55 ($n\text{-C}_{12d}$) a 13,16% ($n\text{-C}_{20d}$). Em relação ao nível de adição de $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$, as recuperações foram de 99,83% ($n\text{-C}_{12d}$), 119,56% ($n\text{-C}_{20d}$), 120,97% ($n\text{-C}_{24d}$) e de 118,29% ($n\text{-C}_{30d}$) com coeficiente de variação de 9,69 ($n\text{-C}_{20d}$) a 16,87% ($n\text{-C}_{12d}$).

As recuperações em relação aos padrões subrogados do HPA (Apêndice H) foram de 84,0% (naftaleno-d₈), 89,10% (acenaftileno-d₁₀), 108,30% (fenantreno-d₁₀), 87,60% (criseno-d₁₂) e de 95,60% (perileno-d₁₂) para o ensaio de adição de 5 ng g⁻¹ com coeficiente de variação de 3,60 (naftaleno-d₈) a 16,10% (perileno-d₁₂). Para o ensaio de adição de 50,0 ng g⁻¹ as recuperações foram de 91,05% (naftaleno-d₈), 91,40% (acenaftileno-d₁₀), 91,91% (fenantreno-d₁₀), 81,16% (criseno-d₁₂) e de 64,62% (perileno-d₁₂) com coeficiente de variação de 0,10 (fenantreno-d₁₀) a 8,87% (perileno-d₁₂).

4.2. Parâmetros físico-químicos da água e sedimentos

4.2.1. Salinidade

A salinidade superficial foi medida em uma coluna de água de 0,3 m nos pontos de amostragem no estuário do Rio São Francisco. Os teores de salinidade são apresentados no Apêndice I, em que ocorreu uma variação de 0 (P11) a 6‰ (P1) no período seco e de 0 (P9 e P10) a 11‰ (P1) no período chuvoso. O aumento da salinidade no período chuvoso pode ser atribuído ao fato de que a medição de salinidade nesse período foi efetuada em maré de cheia (entrada da água do mar), enquanto que no período seco a medição foi realizada em maré vazante (saída da água do mar). Esses fenômenos promovem uma maior interação entre a água doce e marinha através de correntes e ventos, influenciando na dinâmica natural do rio, principalmente em um sistema que tem sido afetado pela redução de sua vazão ao longo dos anos em decorrência da presença de hidrelétricas e reservatórios em seu entorno [168,169].

Os ambientes aquáticos que apresentam predominância de água doce apresentam teores de salinidade < 0,5‰, enquanto ambientes que contêm águas salobras e os oceanos apresentam teores de salinidade entre 0,5‰ e 30‰ e > 30‰, respectivamente [170]. Dentre as áreas amostradas, o ponto P1 apresentou os maiores teores de salinidade nos dois períodos de amostragem, o que pode ser atribuído à proximidade desse ponto de amostragem com a foz do Rio São Francisco, região que recebe influência direta do Oceano Atlântico. Os menores valores de salinidade foram

observados para os pontos P10 e P11, áreas que estão mais afastadas da foz do Rio São Francisco. Dessa forma, a água salobra é predominante no estuário.

Avaliar esse parâmetro físico-químico é importante para entender melhor a disponibilidade dos biomarcadores em sedimentos, uma vez que a concentração de sais em água e a solubilidade da matéria orgânica são inversamente proporcionais. Em ambientes aquáticos existe também o fenômeno conhecido como efeito *salting-out*, em que os hidrocarbonetos e ácidos graxos de cadeia longa, que são compostos hidrofóbicos, são transferidos da fase aquosa para a matriz sólida (sedimento) em virtude da alta concentração de sais presentes no meio, o que acarreta na diminuição da degradação desses compostos por microorganismos presentes na coluna d'água e também pela incidência solar presente na região [171-173].

4.2.2. Granulometria do sedimento

De acordo com Fronza, 2006 [174], a granulometria do sedimento é um fator importante a se considerar quando é necessário realizar a avaliação dos demais parâmetros do sedimento. Sedimentos finos apresentam um maior teor de silte e argila e são capazes de promover uma maior sorção da matéria orgânica total (MOT) e carbono orgânico total (COT) devido à sua elevada superfície de adsorção. Nesse trabalho foi observado que o teor de areia que corresponde à fração mais grossa do sedimento foi predominante em todas as amostras. O teor de material fino nas amostras variou de 0,58% (P10) a 44,45% (P7) com um valor médio de 8,33% no período seco e de 0,05% (P11) a 24,56% (P7) com um valor médio de 4,63% no período chuvoso. Os menores teores de silte e argila foram observados em áreas que apresentarem um fluxo hidrodinâmico maior devido ao estreitamento do estuário como os pontos P9 e P10, acarretando em uma fraca deposição do material fino nessas áreas [154]. Foi observado que houve uma diminuição no teor de silte e argila no período chuvoso em relação ao período seco, o que pode ser atribuído a uma maior introdução de material arenoso no leito dos rios devido à incidência de chuvas. Esse processo é típico de ambientes ribeirinhos que sofrem processos de erosão devido à ocupação desordenada [5,175].

Por outro lado, regiões como os pontos P5, P6 e P7 apresentaram os maiores teores de material fino, o que pode estar associado ao maior alargamento do estuário,

o que diminui a velocidade da corrente e possibilita uma deposição de materiais de forma contínua nesses locais [176]. Os valores obtidos para a granulometria das amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco são apresentados na Figura 12 e no Apêndice J.

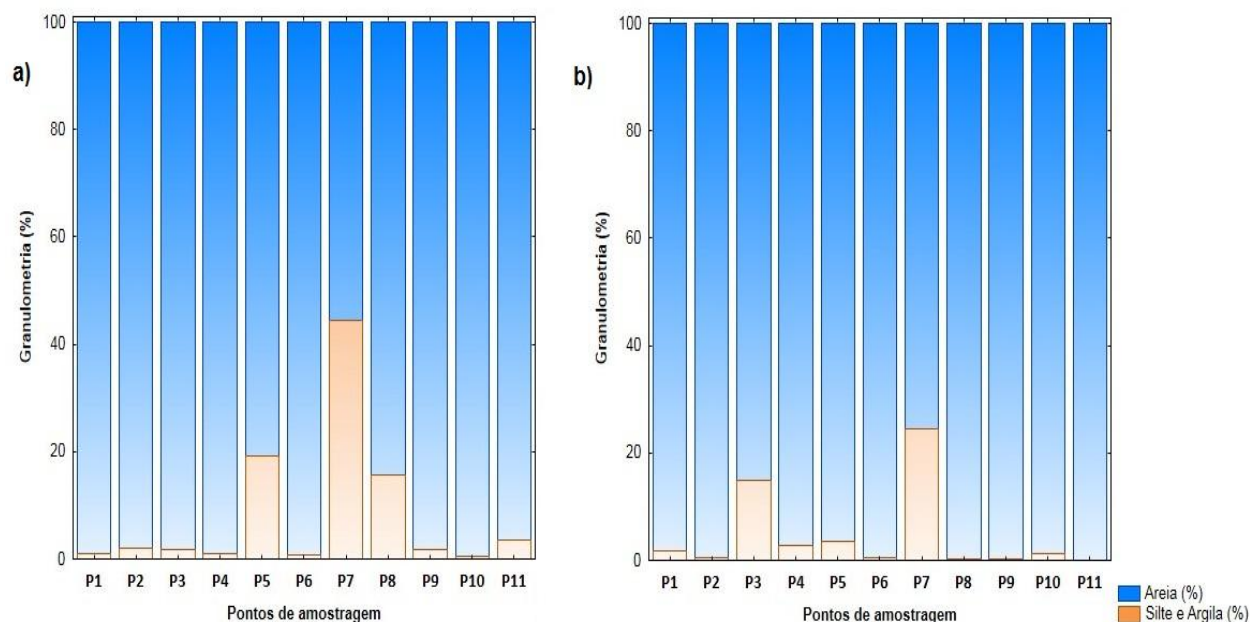


Figura 12 – Separação granulométrica para amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco nos períodos seco (a) e chuvoso (b). **Fonte:** Autoria própria.

4.2.3. Matéria orgânica total

O teor de matéria orgânica (MOT) presente nas amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco variou de $0,15\% \pm 0,06\%$ (P11) a $5,45\% \pm 0,48\%$ (P7) com um valor médio de $1,49\%$ no período seco e de $0,14\% \pm 0,03\%$ (P11) a $3,76\% \pm 0,07\%$ (P7) com um valor médio de $1,36\%$ no período chuvoso (Tabela 9).

Dentre as áreas amostrais, o ponto P7, que está localizado próximo à cidade de Piaçabuçu, apresentou os maiores valores de matéria orgânica nos dois períodos de amostragem. Essa matéria orgânica pode estar relacionada à presença de restingas e manguezais e despejo de efluentes domésticos [177]. Por outro lado, os menores teores de MO foram observados no ponto P9, P10 e P11, áreas que se caracterizam por estarem próximas a estreitos afunilados, apresentando um fluxo hidrodinâmico acentuado em relação às outras partes do estuário. Assim, pode-se afirmar que a presença de matéria orgânica nessas áreas pode estar diretamente associada à baixa

deposição de material fino que vem sendo carreado à jusante como pode ser observado para os pontos P5, P7, P8 no período seco e os pontos P3, P4, P5 e P7 no período chuvoso [178].

Tabela 9 – Distribuição do teor de matéria orgânica nos pontos de amostragem.

Período seco		Período chuvoso	
Pontos	MOT (%)	Pontos	MOT (%)
P1	1,76 ± 0,03	P1	0,38 ± 0,06
P2	0,69 ± 0,20	P2	0,41 ± 0,21
P3	0,76 ± 0,05	P3	2,97 ± 0,25
P4	0,52 ± 0,11	P4	3,40 ± 0,21
P5	2,90 ± 0,02	P5	2,99 ± 0,21
P6	0,20 ± 0,05	P6	0,24 ± 0,03
P7	5,45 ± 0,48	P7	3,76 ± 0,07
P8	3,41 ± 0,42	P8	0,19 ± 0,07
P9	0,16 ± 0,04	P9	0,19 ± 0,08
P10	0,26 ± 0,02	P10	0,24 ± 0,02
P11	0,15 ± 0,06	P11	0,14 ± 0,03

Além disso, o ponto P3, localizado próximo à foz do Rio São Francisco, apresentou teores de matéria orgânica e silte e argila mais acentuados no período chuvoso em relação ao período seco. Esse aumento pode estar atribuído à proximidade dessa área da Zona de Máxima Turbidez (ZTM) do estuário, que se caracteriza como um local em que apresenta alto teor de material em suspensão, em que o sedimento fino experimenta ciclos de deposição temporária, ressuspensão e modificação até ser transportado para o fundo do estuário ou oceano [179,180]. O regime de maré é mais acentuado no período chuvoso, o que influencia de forma significativa na deposição de silte e argila e consequentemente na presença de MO nessa área. A matéria orgânica presente nesse local pode estar sendo constantemente reciclada por microorganismos como fitoplâncton, zooplâncton e bactérias. Dessa forma a contribuição autóctone nessa área é mais acentuada em relação às fontes alóctones, especialmente pelo fato de que essas áreas não apresentam restingas e mangues em seu entorno.

Segundo Marin e colaboradores (2008) [181] os sedimentos de um sistema estuarino podem ser classificados em três níveis: bom (sedimentos que apresentam

teor de matéria orgânica abaixo de 5%), moderado ou alerta (quando apresentar teor de matéria orgânica entre 5 e 10%) ruim ou preocupante (teores de matéria orgânica acima de 10%). As áreas avaliadas nesse estudo apresentaram teores de MO abaixo de 5,0%, o que pode classificar os sedimentos coletados como bons em nível de qualidade ambiental.

4.3. Biomarcadores lipídicos nas amostras de sedimento superficial

4.3.1. Hidrocarbonetos alifáticos

As concentrações totais de HA no estuário do Rio São Francisco são apresentadas na Figura 13. A concentração total dos HA em cada período de amostragem apresentou uma variação de $0,42 \mu\text{g g}^{-1}$ (P1 e P10) a $2,12 \mu\text{g g}^{-1}$ (P7), com valor médio de $0,95 \mu\text{g g}^{-1}$, no período seco e de $0,19 \mu\text{g g}^{-1}$ (P2) a $1,04 \mu\text{g g}^{-1}$ (P7), com valor médio de $0,50 \mu\text{g g}^{-1}$, no período chuvoso (Apêndice K e L).

As maiores concentrações de HA no período seco foram encontradas em áreas próximas a cidade de Piaçabuçu (P6, P7 e P8), local que se caracteriza pela presença de atividades de embarcação. Por outro lado, as concentrações mais baixas de HA foram encontradas em áreas que apresentam um fluxo hidrodinâmico acentuado devido a sua proximidade a regiões estreitas do estuário (P9, P10 e P11) ou próximas à foz do rio, no qual a presença de bancos de areia é predominante (P1), dificultando a deposição desses compostos nessas regiões devido à fraca deposição da matéria orgânica em sedimentos arenosos [182].

Não foi observada uma diferença significativa ($p < 0,01$) na distribuição de *n*-alcanos ($n\text{-C}_{11}$ – $n\text{-C}_{39}$) para os dois períodos de amostragem, indicando que embora as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos tenham sido maiores no período seco, a lixiviação continental e a deposição atmosférica através da incidência de chuvas são fatores importantes para a disponibilidade e distribuição da matéria orgânica nesse ecossistema [183,184].

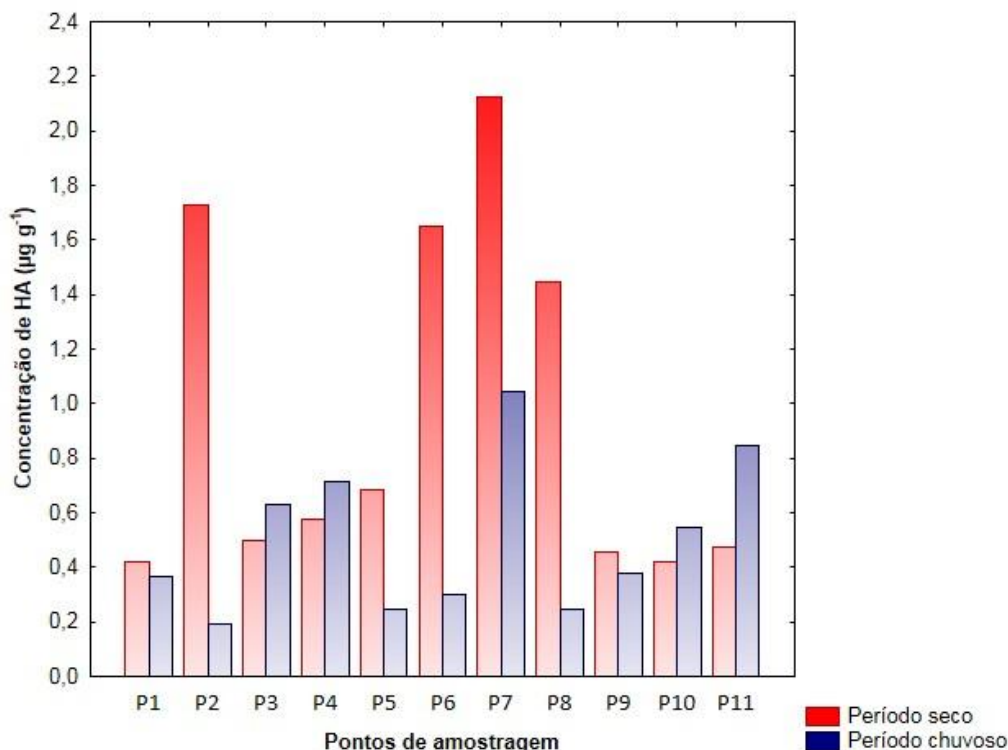


Figura 13 – Distribuição espaço-temporal das concentrações de HA em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco. **Fonte:** Autoria própria.

A Figura 14 apresenta a distribuição de *n*-alcanos ímpares do intervalo de *n*-C₁₁ a *n*-C₃₉, em que foi observado que houve uma predominância de *n*-alcanos de massa molecular maior (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁) nos dois períodos de amostragem, sugerindo que as fontes alóctones (plantas superiores) contribuem mais para a presença de hidrocarbonetos alifáticos no estuário [185,186]. Dessa forma, a contribuição de fontes autóctones (algas e microorganismos) para a presença de matéria orgânica é pequena nos dois períodos, o que pode ser explicado também pela diminuição de nutrientes (oligotrofia) nessas áreas, o que pode reduzir a produção de hidrocarbonetos por microorganismos presentes no sedimento [5,187]

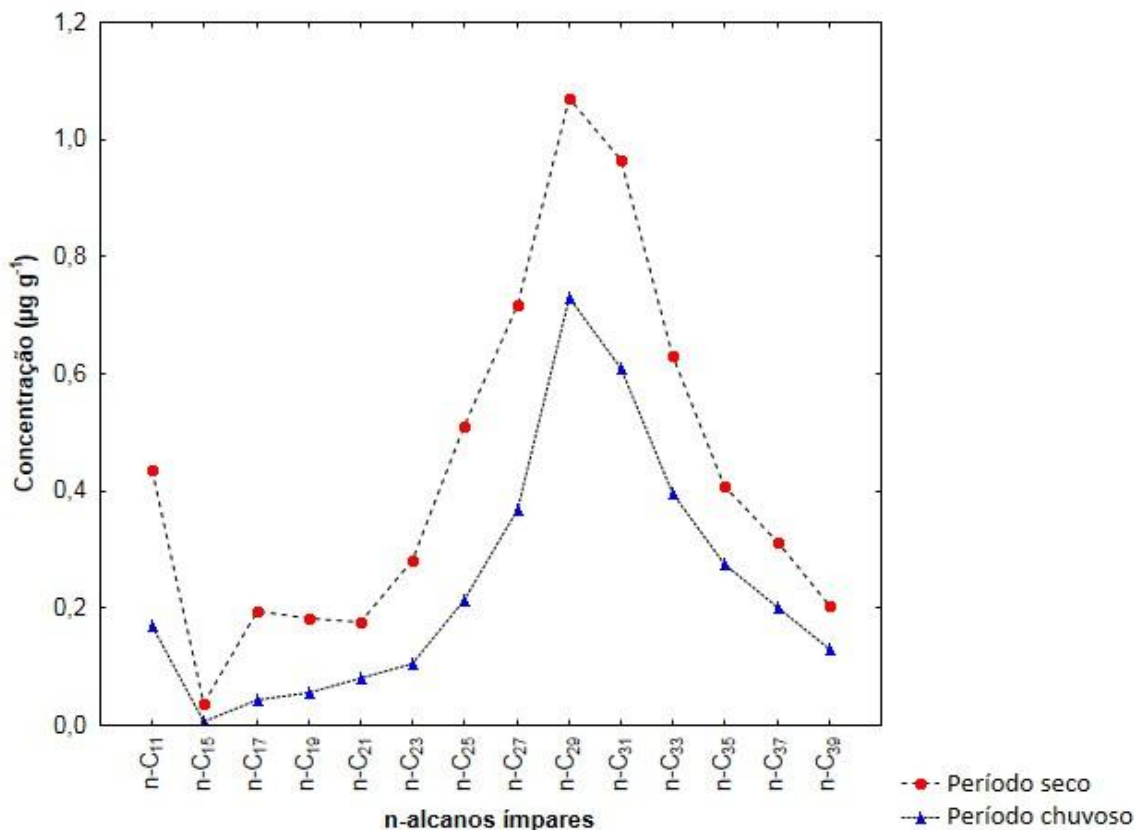


Figura 14 – Distribuição *n*-alcanos ímpares (*n*-C₁₁ – *n*-C₃₉) em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco. **Fonte:** Autoria própria.

As concentrações de *n*-alcanos encontradas no estuário do Rio São Francisco [0,42 µg g⁻¹ (P1 e P10) a 2,12 µg g⁻¹ (P7), com um valor médio de 0,94 µg g⁻¹, no período seco e 0,19 µg g⁻¹ (P2) a 1,04 µg g⁻¹ (P7), com um valor médio de 0,50 µg g⁻¹, no período chuvoso] foram comparadas com os valores de *n*-alcanos encontrados em algumas regiões costeiras ao redor do mundo (Tabela 10). Foi observado que as concentrações de *n*-alcanos apresentaram valores similares aos encontrados no Rio Huaihe (0,73 µg g⁻¹ – 2,3 µg g⁻¹), uma área que tem uma população de aproximadamente 10 milhões de habitantes que têm sido expostos a água sem tratamento [188] e a Bacia do Levante (0,83 µg g⁻¹ – 1,6 µg g⁻¹), uma das bacias no Mar Mediterrâneo que vêm sendo afetadas pelas atividades industriais, agricultura e urbanização [189]. Entretanto, as concentrações encontradas no estuário do Rio São Francisco foram inferiores a regiões altamente afetadas pela presença de atividades portuárias e o despejo incorreto de efluentes domésticos e industriais, como o estuário

do Rio Itajaí-Açu ($0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ – $69,7 \mu\text{g g}^{-1}$) [190] e o estuário do Rio Sergipe ($9,9 \mu\text{g g}^{-1}$ – $30,8 \mu\text{g g}^{-1}$) [191].

Tabela 10 – Comparações das concentrações de *n*-alcanos ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sedimento do Estuário do Rio São Francisco e em outras regiões ao redor do mundo.

Localização	$\sum n$ -alcanos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Referência
Estuário do Rio São Francisco, Brasil	0,5 – 0,94	Este estudo
Rio Huaihe, China	0,73 – 2,3	[188]
Bacia do Levante, Mar Mediterrâneo	0,83 – 1,6	[189]
Estuário do Rio Itajaí-Açu, Brasil	0,5 – 69,7	[190]
Estuário do Rio Sergipe, Brasil	9,9 – 30,8	[191]
Baía de Ushuaia, Argentina	0,3 - 15	[192]
Estuário do Rio Capibaribe, Brasil	0,1 – 9,5	[193]
Estuário do Rio Vaza Barris, Brasil	0,19 – 7,96	[194]
Costa do Chifre do Norte, Mediterrâneo Oriental	334 - 853	[195]

4.3.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

4.3.2.1. Distribuição de HPA no Estuário do Rio São Francisco

As concentrações totais de HPA no estuário do Rio São Francisco são apresentadas na Figura 15. A concentração total dos HPA em cada período de amostragem apresentou uma variação de $10,61 \text{ ng g}^{-1}$ (P4) a $148,36 \text{ ng g}^{-1}$ (P7), com valor médio de $40,61 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco e de $5,65 \text{ ng g}^{-1}$ (P2) a $31,15 \text{ ng g}^{-1}$ (P3), com valor médio de $17,96 \text{ ng g}^{-1}$ no período chuvoso (Apêndice M e N).

As maiores concentrações de HPA no período seco foram encontradas em áreas próximas as cidades de Piaçabuçu (P6, P7 e P8) e Brejo Grande (P11), áreas em que foram observados pequenos portos com diversas embarcações para propósitos turísticos e pesca de subsistência. Por outro lado, as concentrações mais baixas de HPA foram encontradas em áreas que apresentam um fluxo hidrodinâmico acentuado devido a sua proximidade a regiões estreitas do estuário (P9 e P10) ou áreas que estão mais sujeitos a ação do efeito de maré, o que dificulta a deposição de material fino e consequentemente da matéria orgânica nessas áreas (P1, P2, P3).

O teste não paramétrico de Wilcoxon identificou que não houve diferença significativa ($p < 0,01$) entre as concentrações de HPA encontradas nos períodos seco e

chuvoso, embora uma diminuição da concentração de HPA no período chuvoso em relação ao período seco tenha sido observada para todas as amostras exceto para os pontos P3, P5 e P10. Essa diminuição pode estar associada ao intenso regime de chuvas na região no período chuvoso, que pode promover uma maior introdução de material particulado não contaminado nas regiões amostradas, diminuindo a concentração desses poluentes. Além disso, no período chuvoso o processo de resuspensão do sedimento é mais acentuado devido à intensidade das correntes de maré e das correntes fluviais, o que dificulta a deposição de material fino e a retenção de MO no sedimento, consequentemente diminuindo a presença desses poluentes no meio [196]. Dessa forma, pode-se observar que no período seco as maiores concentrações de HPA estão em áreas próximas à cidade de Piaçabuçu, enquanto que no período chuvoso os HPA estão mais distribuídos ao redor do estuário.

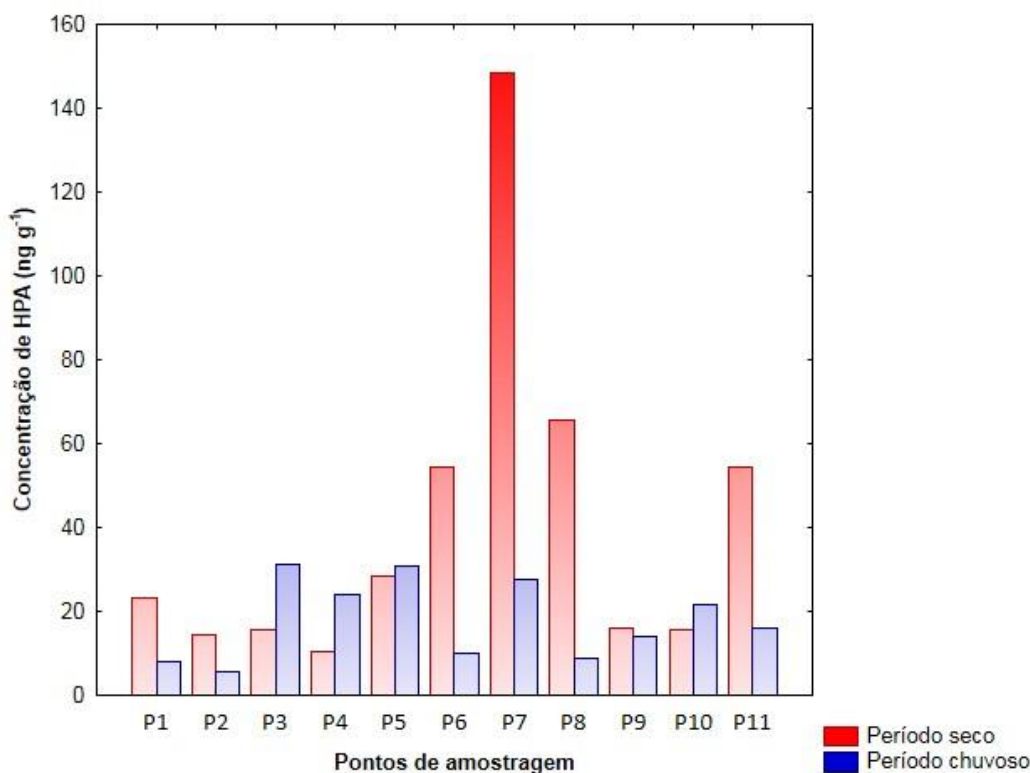


Figura 15 – Distribuição espaço-temporal das concentrações de HPA em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco. **Fonte:** Autoria própria.

Uma comparação entre as concentrações de HPA encontradas nesse estudo com os valores de HPA encontrados em algumas regiões costeiras ao redor do mundo são

apresentados na Tabela 11. Foi observado que as concentrações totais de HPA apresentaram valores similares aos encontrados no complexo estuarino do Paranaguá ($7,3 \text{ ng g}^{-1}$ - $92,8 \text{ ng g}^{-1}$), que tem uma população de aproximadamente 200.000 habitantes e tem sido constantemente afetado pelo despejo incorreto de efluentes domésticos, urbanização, atividades portuárias e atividades industriais como a produção de fertilizantes [197], estuário do Rio Sergipe, que vêm sendo amplamente afetado pelo despejo incorreto de efluentes domésticos ($14,4 \text{ ng g}^{-1}$ - $7,8 \text{ ng g}^{-1}$) [198], e a Costa de Nantong ($1,4 \text{ ng g}^{-1}$ - $87,1 \text{ ng g}^{-1}$), uma das regiões que vêm mais se desenvolvendo na China e está localizada próxima a áreas comerciais e industriais têxteis [199]. No entanto, as concentrações encontradas no estuário do Rio São Francisco se encontram inferiores a regiões altamente contaminadas devido à presença de atividades portuárias, urbanização e cultivo de cana de açúcar, como o Rio da Paraíba do Sul (87 ng g^{-1} - 9344 ng g^{-1}) [200] e os estuários de Kedah na Malásia ($357,1 \text{ ng g}^{-1}$ - $6257,1 \text{ ng g}^{-1}$) [201].

Tabela 11 – Comparações das concentrações de HPA (ng g^{-1}) em sedimento do Estuário do Rio São Francisco e em outras regiões ao redor do mundo.

Localização	n	Σ HPA (ng g^{-1})	Referência
Estuário do Rio São Francisco, Brasil	16	17,96 – 40,61	Este estudo
Complexo estuarino do Paranaguá, Brasil	16	0,6 – 63,8	[197]
Estuário do Rio Sergipe, Brasil	16	7,8 – 14,4	[198]
Costa de Nantong, China	16	1,4 – 87,1	[199]
Rio da Paraíba do Sul, Brasil	16	87 - 9344	[200]
Estuários de Kedah e Klang, Malásia	16	357,1 – 6257,1	[201]
Estuário do Rio Luan, China	16	5,1 – 545,1	[202]
Baía de Bohai, China	16	12 - 415	[203]
Estuário Cochin, Índia	16	194 – 14149	[204]
Estuário do Rio Amazonas, Brasil	16	22,2 – 158,9	[137]
Estuário do Rio Yellow, China	16	97,2 – 204,8	[205]
Estuário de São Paulo, Brasil	16	11,59 – 1825,35	[206]
Estuário do Rio Búfalo, África do Sul	16	1107 – 22,310	[207]

n - Número de HPA analisados em cada estudo.

4.3.2.2. Composição relativa de HPA em sedimento superficial

As Figuras 16a e 16b apresentam a distribuição parental de HPA nas amostras de sedimento coletadas no estuário do Rio São Francisco nos dois períodos de amostragem. De acordo com o número de anéis aromáticos, os 16 HPA foram divididos em três grupos: (a) 2 a 3 anéis, (b) 4 anéis e (c) 5 a 6 anéis. Foi observado que houve uma predominância dos HPA de 2 a 3 anéis e de 5 a 6 anéis no período seco, representando 39,75% e 39,22% de todos os HPA respectivamente, enquanto os HPA de 4 anéis constituíram 21,03% de todos os HPA. Por outro lado, os HPA de 5 a 6 anéis foram os que obtiveram as maiores concentrações no período chuvoso, representando 52,23% de todos os HPA, seguido dos HPA de 4 anéis, que constituíram 23,99% e por último os HPA de 2 a 3 anéis, que representaram 23,78% de todos os HPA.

A abundância dos HPA de 2 e 3 anéis e os de massa molecular elevada sugere que a presença de embarcações na região estuarina no Rio São Francisco exercem um papel importante na distribuição relativa desses HPA. A abundância dos HPA de massa molecular menor está majoritariamente relacionada ao derramamento de óleo ou vestígios de gasolina e óleo de motor, enquanto que a presença de HPA de elevada massa molecular está relacionada à queima de combustíveis fósseis [102,208]. Os HPA de 5 e 6 anéis normalmente apresentam pequena mobilidade em água e baixa volatilidade em relação aos HPA mais leves, que podem ser depositados no ambiente aquático através da deposição atmosférica ou incidência de chuvas e indicar contaminação recente por petróleo [102,209].

Os dados relativos aos HPA individuais nos dois períodos de amostragem são apresentados nos Apêndices K e L. O naftaleno ($4,12 \text{ ng g}^{-1}$ – $28,63 \text{ ng g}^{-1}$ com um valor médio de $9,64 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco e $2,64 \text{ ng g}^{-1}$ – $7,33 \text{ ng g}^{-1}$ com um valor médio de $5,37 \text{ ng g}^{-1}$ no período chuvoso) apresentou maior predominância dentre todos os HPA de 2 a 3 anéis, sendo majoritariamente associado a óleo cru e processos de combustão a baixas temperaturas [210]. Dentre os HPA de 4 a 6 anéis, o benzo[a]pireno ($1,09 \text{ ng g}^{-1}$ a $59,15 \text{ ng g}^{-1}$ com um valor médio de $11,34 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco e $1,01 \text{ ng g}^{-1}$ a $19,94 \text{ ng g}^{-1}$ com um valor médio de $5,59 \text{ ng g}^{-1}$ no período chuvoso) apresentou as maiores concentrações, sendo um composto

majoritariamente associado à queima de combustíveis fósseis ou diesel [208]. O benzo[a]pireno é um composto amplamente associado a processos de pirólise e combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa, sendo classificado como composto potencialmente carcinogênico e mutagênico devido a sua toxicidade a organismos aquáticos [211,212].

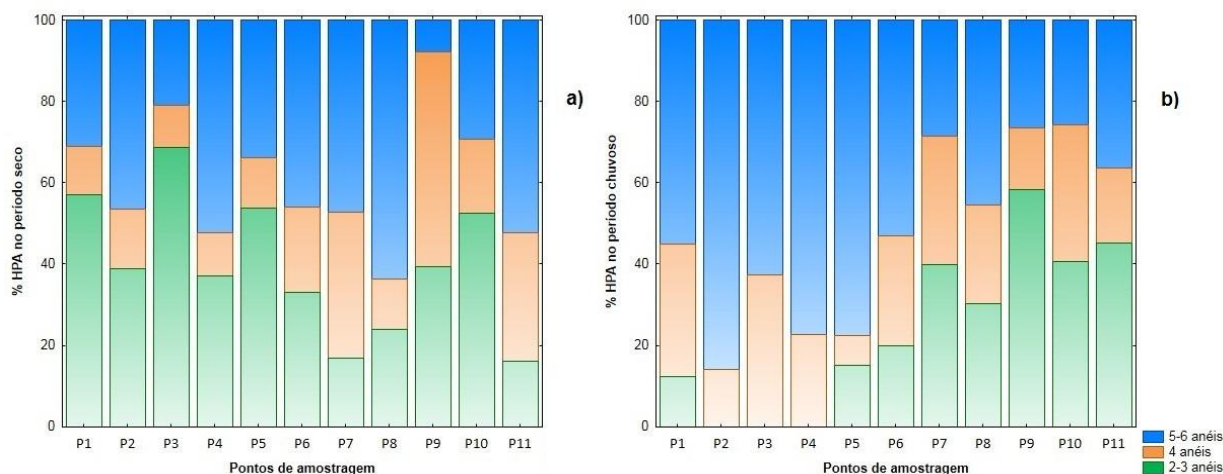


Figura 16 – Composição parental dos HPA em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco nos períodos seco (a) e chuvoso (b). **Fonte:** Autoria própria.

4.3.2.3. Avaliação do nível de contaminação do sedimento por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Avaliar a qualidade do sedimento através dos hidrocarbonetos do petróleo tem sido amplamente realizado devido ao risco associado à presença de hidrocarbonetos do petróleo, especialmente os HPA em sedimentos de estuários [61,137,213,214]. A Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos (NOAA) estabeleceu valores que definem as diretrizes de qualidade de sedimentos (Sediment quality guidelines - SQGs) de forma a investigar a contaminação através de poluentes orgânicos em ambientes aquáticos. A proposta principal dos SQGs é entender melhor o possível efeito associado à presença desses contaminantes na biota aquática. Efeitos biológicos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são classificados como raros (<ERL-TEL), ocasionais (≥ERL-TEL e <ERM-PEL) e frequentes (≥ERM-PEL) [215,216]. Os SQGs para os HPA em sedimentos marinhos são mostrados na Tabela 12 e comparados com os valores encontrados nesse estudo.

Tabela 12 – Comparações das concentrações de HPA (ng g^{-1}) em sedimento do Estuário do Rio São Francisco com as diretrizes de qualidade do sedimento.

Composto	ERL ^a	ERM ^a	TEL ^b	PEL ^b	Este estudo	
					Período seco	Período chuvoso
Naftaleno	160	2100	34,6	391	9,63 (4,12 – 28,62)	5,37 (<LQ – 7,33)
Acenaftileno	44	640	5,87	128	1,29 (<LQ – 1,87)	0,87 (<LQ – 0,92)
Acenafteno	16	500	6	88,9	0,52 (<LQ – 0,52)	<LQ
Fluoreno	19	540	21,2	144	1,31 (<LQ – 1,53)	0,39 (<LQ – 0,39)
Fenantreno	240	1500	86,7	544	7,07 (<LQ – 11,10)	2,33 (<LQ – 3,85)
Antraceno	853	1100	46,9	245	1,06 (<LQ – 1,06)	<LQ
Fluoranteno	600	5100	113	1494	5,19 (<LQ – 18,27)	2,96 (<LQ – 3,93)
Pireno	665	2600	153	1398	5,41 (<LQ – 31,94)	1,76 (<LQ – 3,37)
Benzo[a]Antraceno	261	1600	74,8	693	1,19 (0,59 – 3,60)	0,92 (0,56 – 1,54)
Criseno	384	2800	108	846	1,02 (0,36 – 2,97)	0,69 (0,43 – 1,29)
(Benzo[b]Fluoranteno)	–	–	–	–	2,39 (<LQ – 5,14)	1,72 (<LQ – 3,68)
(Benzo[k]Fluoranteno)	–	–	–	–	1,94 (<LQ – 4,06)	1,05 (<LQ – 1,37)
Benzo[a]Pireno	430	1600	88,8	763	11,33 (<LQ – 59,15)	5,59 (<LQ – 19,93)
Indeno[1,2,3 cd]Pireno	–	–	–	–	2,41 (1,26 – 5,02)	1,69 (1,21 – 2,11)
Dibenz[a,h]Antraceno	63,4	260	6,2	135	4,22 (<LQ – 6,84)	2,53 (<LQ – 2,76)
Benzo[g,h,i]Perileno	–	–	–	–	1,77 (<LQ – 3,06)	1,21 (<LQ – 2,17)
Σ HPA	4000	44.792	1684	16.770	40,61 (10,60 – 148,36)	17,96 (5,64 – 31,15)

ERL^a – Efeitos em nível baixo; ERM^a – Efeitos em nível moderado; TEL^b – Nível de efeito inicial; PEL^b – Nível de efeito provável. Fonte: Long e colaboradores (1995) [215].

Os resultados obtidos nesse estudo sugerem que os níveis de concentração dos HPA encontrados nas amostras de sedimento superficial não representam um risco ecológico para a biota do estuário do rio São Francisco. Entretanto, o benzo[a]pireno, um composto classificado como comprovadamente carcinogênico pela Agência Internacional de Pesquisa ao Câncer, apresentou as maiores concentrações dentre os HPA. Devido a sua alta hidrofobicidade e baixa reatividade, esse composto pode ser consumido por organismos bênticos presentes no sedimento ou por organismos pelágicos na coluna d'água através do processo de resuspensão do sedimento [211,212,217].

Embora os sedimentos coletados em grande parte das áreas amostradas tenham apresentado baixos níveis de contaminação por HPA, o ponto P7, área próxima a cidade de Piaçabuçu, apresentou uma concentração total de HPA acima 100 ng g^{-1} no período seco. Isso indica que a qualidade do sedimento nessa área apresenta um nível de contaminação por poluentes classificado como moderado, o que pode representar um risco crônico para a biota do estuário do Rio São Francisco [218, 219].

4.3.3. Distribuição dos ácidos graxos no estuário do Rio São Francisco

A Figura 17 apresenta a distribuição dos ácidos graxos em sedimentos superficiais do estuário do Rio São Francisco. A concentração de ácidos graxos variou de $1,06 \mu\text{g g}^{-1}$ (P11) a $2,73 \mu\text{g g}^{-1}$ (P2), com valor médio de $1,63 \mu\text{g g}^{-1}$, no período seco e de $0,67 \mu\text{g g}^{-1}$ (P8) a $3,55 \mu\text{g g}^{-1}$ (P4), com valor médio de $1,54 \mu\text{g g}^{-1}$, no período chuvoso (Apêndice O e P).

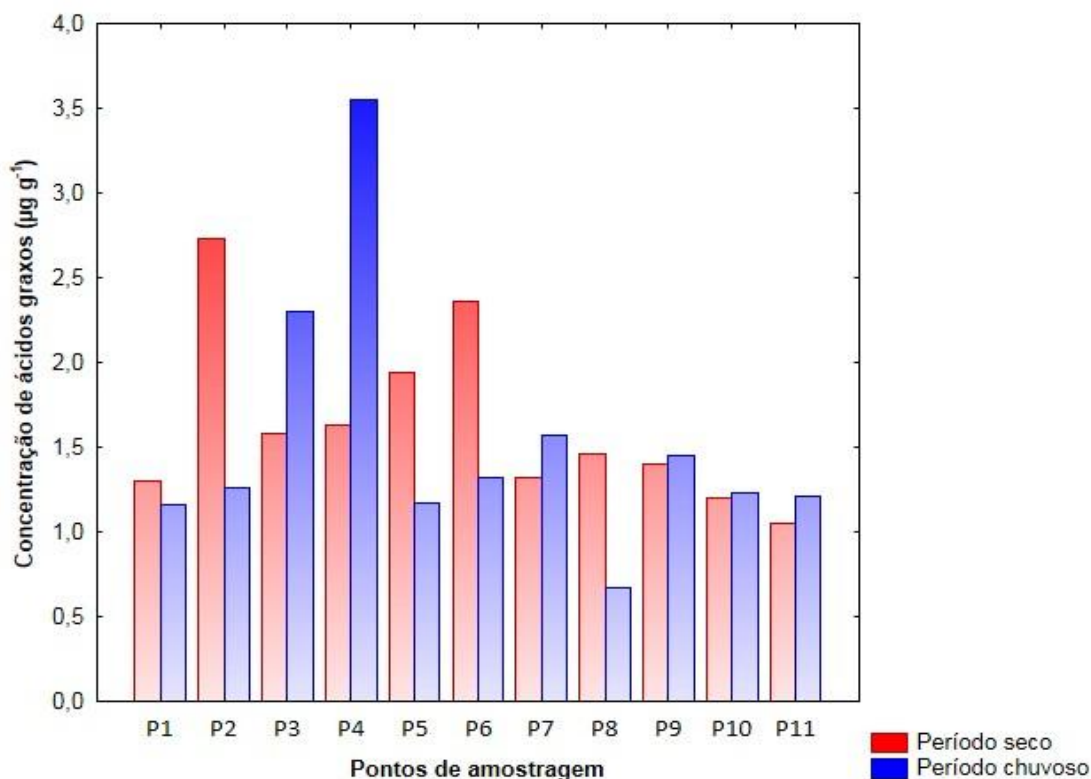


Figura 17 – Distribuição espaço-temporal das concentrações de ácidos graxos em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco. **Fonte:** Autoria própria.

Não foi observada uma diferença significativa ($p < 0,01$) na distribuição de ácidos graxos, especialmente para os homólogos com números pares de carbono ($n\text{-C}_{10:0}$ – $n\text{-C}_{28:0}$) nos dois períodos de amostragem. Os ácidos graxos de cadeia par foram mais abundantes do que os seus homólogos ímpares em todos os pontos amostrados. Houve uma leve predominância de ácidos graxos associados a fontes autóctones (algas e microorganismos) nas amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco, o que é evidenciado pela presença majoritária do ácido palmítico ($n\text{-C}_{16:0}$) e ácido esteárico ($n\text{-C}_{18:0}$). Entretanto, o ácido octacosanóico ($n\text{-C}_{28:0}$) também foi

encontrado em concentrações consideráveis, indicando que as fontes alóctones (plantas terrestres) também contribuem para a presença da matéria orgânica no sistema estuarino, embora que de forma menos acentuada (Figura 18) [30,220,221].

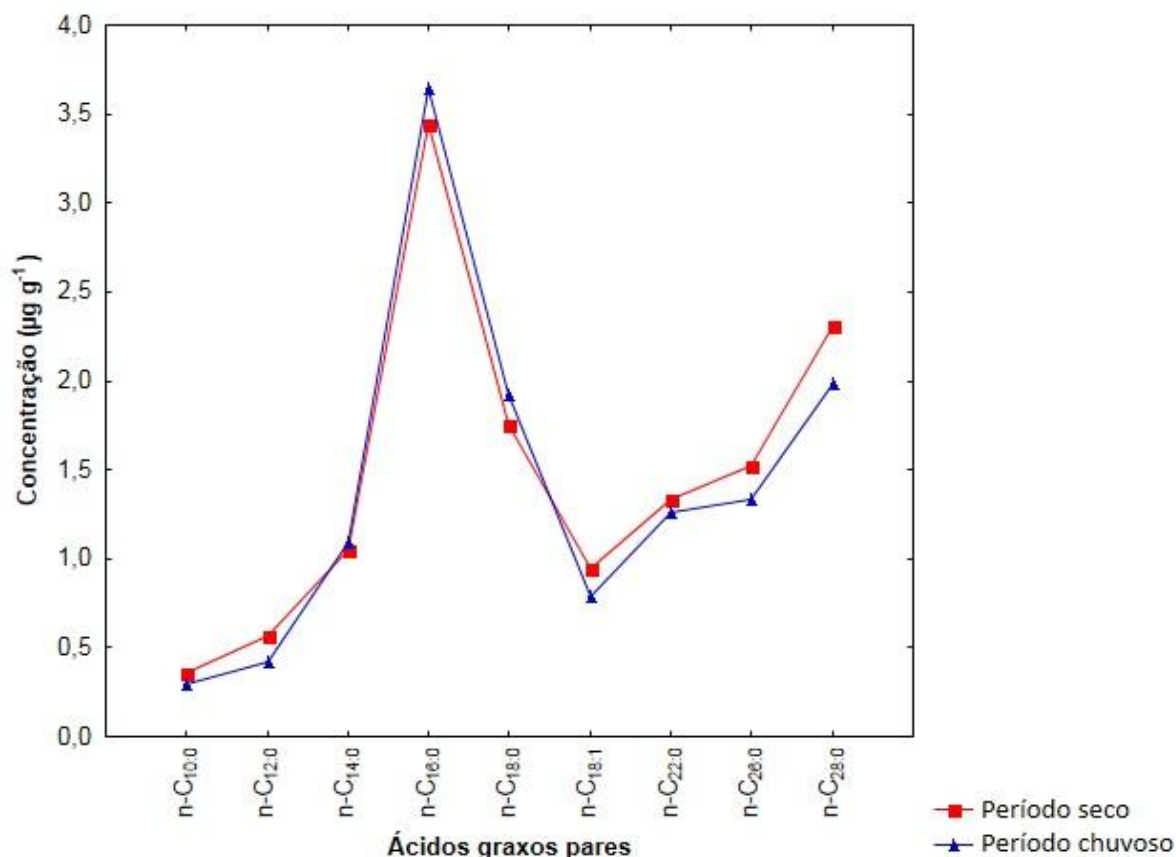


Figura 18 – Distribuição dos ácidos graxos de cadeia par ($n\text{-C}_{10:0}$ – $n\text{-C}_{28:0}$) em amostras de sedimento do estuário do Rio São Francisco. **Fonte:** Autoria própria.

A distribuição dos ácidos graxos nas amostras de sedimento superficial pode ser também explicada através da ecologia e produção primária de comunidades fitoplânctônicas no estuário. Melo-Magalhães e colaboradores (2017) [18] observaram que não houve diferença significativa na produção de clorofila A e na presença de nutrientes dissolvidos associados a esses microorganismos nos períodos de estiagem e chuvoso, o que pode contribuir para que não ocorra variação sazonal dos ácidos graxos no sistema estuarino.

4.4. Correlação entre parâmetros físico-químicos do estuário e a distribuição dos biomarcadores lipídicos

Diversos autores têm reportado que o teor de matéria orgânica, a fração de silte e argila e a salinidade do meio aquático podem influenciar na distribuição, destino e deposição de biomarcadores e consequentemente dos poluentes como HPA em sedimentos marinhos [34,222]. Dessa forma, avaliar as interações desses parâmetros físico-químicos com a concentração desses compostos orgânicos é de suma importância para o melhor entendimento da origem e transformação da matéria orgânica em ambientes estuarinos.

A matriz de correlação de dados não paramétricos de Spearman ($p < 0,01$) para os parâmetros físico-químicos e a concentração de biomarcadores lipídicos é mostrada na Tabela 13. Foi observada uma correlação positiva entre o teor de matéria orgânica e a presença de HA ($r = 0,37$, $n = 22$), HPA ($r = 0,43$, $n = 22$) e de ácidos graxos ($r = 0,41$, $n = 22$) nos sedimentos, indicando que o teor de matéria orgânica desempenha um papel importante na sorção e distribuição desses biomarcadores nos sedimentos [223]. Além disso, os hidrocarbonetos alifáticos apresentaram uma correlação positiva significativa com os HPA ($r = 0,60$, $n=22$) e os ácidos graxos ($r = 0,62$, $n=22$). Isso sugere que os HA podem estar sendo introduzidos no estuário através de processos deposicionais similares em relação aos demais biomarcadores, como a lixiviação continental ou reciclagem da matéria orgânica (processos naturais) ou derramamento de óleo (atividades antropogênicas) [190, 220]. Por outro lado, a concentração de HPA não apresentou uma correlação forte com a presença de ácidos graxos, sugerindo que esses dois grupos de biomarcadores são originados através de fontes distintas.

Correlações positivas foram observadas entre teor de silte e argila presente no sedimento com a concentração de HA ($r = 0,49$, $n=22$), HPA ($r = 0,69$, $n=22$) e a matéria orgânica ($r=0,76$, $n=22$), sugerindo que a área superficial tem papel importante na adsorção dessas espécies aos sedimentos [224]. Dessa forma, a hidrodinâmica e pluviosidade da região exercem influência para a sedimentação de silte e argila, o que consequentemente afeta a deposição da matéria orgânica e dos hidrocarbonetos nos sedimentos superficiais.

A salinidade apresentou correlações positivas fracas com os biomarcadores e a fração fina do sedimento. Entretanto, uma correlação positiva moderada foi observada entre a matéria orgânica total e a salinidade ($r = 0,50$, $n = 22$), sugerindo que a salinidade pode influenciar na retenção de matéria orgânica no sedimento devido ao efeito *salting-out*, uma vez que em um meio em que apresenta uma concentração significativa de sais, a matéria orgânica, que apresenta uma interação fraca com a coluna d'água, é capaz de ser transportada facilmente para a superfície do sedimento [171].

Tabela 13 – Matriz de correlação para avaliação das variáveis com potencial significativo para acumulação de sedimento.

Matriz de correlação: Spearman						
	HA ($\mu\text{g g}^{-1}$)	HPA (ng g^{-1})	Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	MOT (%)	Silte e Argila (%)	Salinidade (‰)
HA ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,00	0,60	0,62	0,37	0,49	-0,02
HPA ($\mu\text{g g}^{-1}$)		1,00	0,23	0,43	0,69	-0,08
Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)			1,00	0,41	0,31	0,31
MOT (%)				1,00	0,76	0,50
Silte e Argila (%)					1,00	0,27
Salinidade (‰)						1,00

Correlação significativa a $p < 0,01$ (**Marcado em negrito**).

4.5. Estimativa de aporte dos biomarcadores

4.5.1. Hidrocarbonetos alifáticos e ácidos graxos

Índices e razões diagnósticas são capazes de fornecer informações valiosas acerca da origem dos biomarcadores lipídicos em sedimentos. Neste trabalho foram utilizadas as razões terrestre/aquático (RTA), $\sum n\text{-alcanos}/C_{16}$, e pristano/fitano (Pri/Fit), bem como o índice preferencial de carbono (IPC) e o n -alcano de maior concentração (C_{max}) para determinar o aporte dos hidrocarbonetos alifáticos (Apêndice Q).

A Figura 19 apresenta um diagrama de razões cruzadas entre o índice preferencial de carbono (IPC) e a razão $\sum n\text{-alcanos}/C_{16}$. O IPC variou de 1,40 (P9) a 4,71 (P8) no período seco e de 1,50 (P1) a 5,97 (P7) no período chuvoso, em que foi observado que 59,09% dos pontos de amostragem apresentam valores menores do que 2, especialmente os pontos P1, P9 e P10 nos dois períodos, sugerindo que os

hidrocarbonetos vêm sendo introduzidos nessas áreas por microorganismos ou através de contaminação por petróleo. Por outro lado, 40,91% das amostras apresentaram IPC acima de 2, especialmente o ponto P7 nos dois períodos de amostragem, o que indica a contribuição de plantas terrestres para a presença desses compostos nessa área.

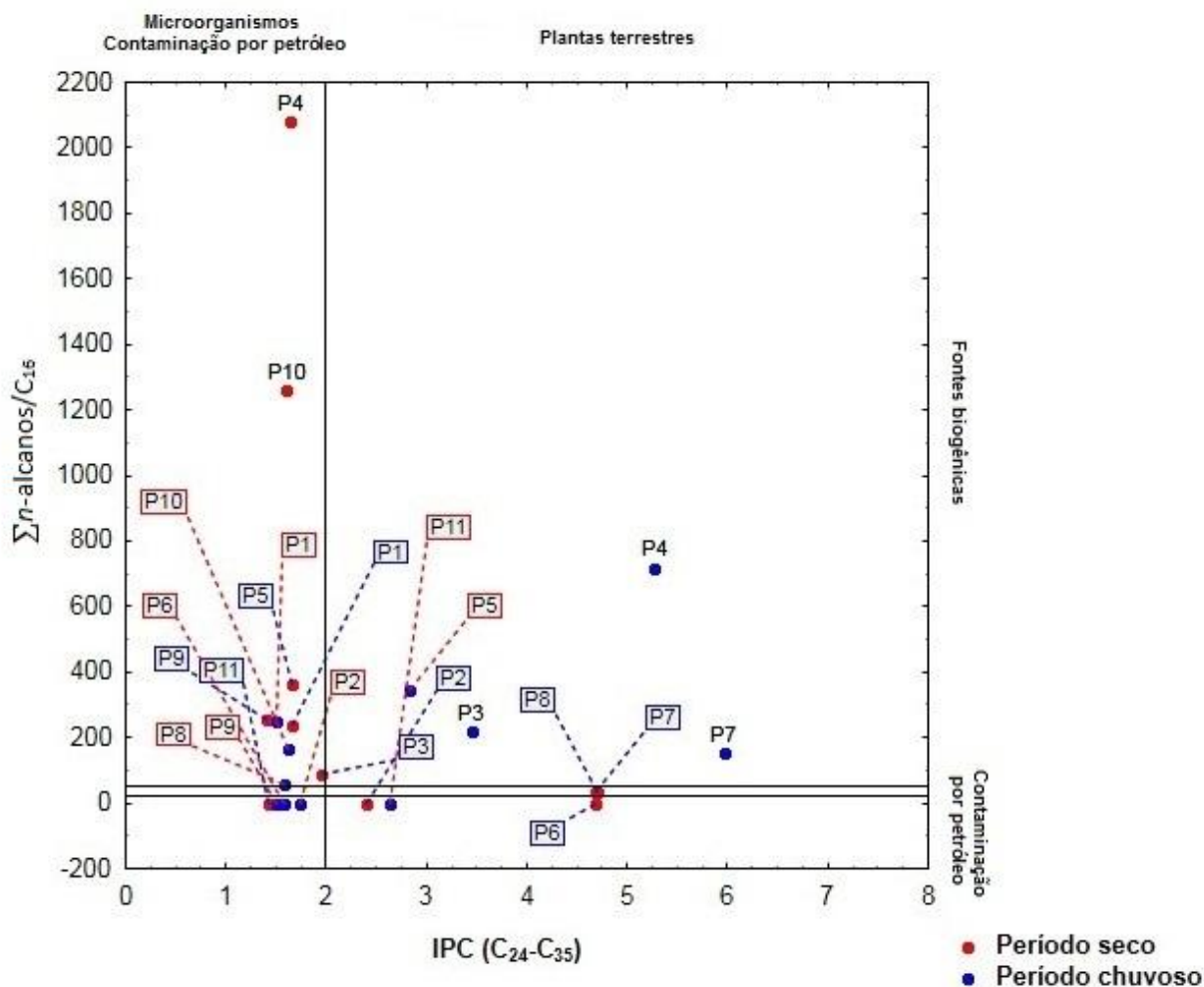


Figura 19 – Diagrama de razões cruzadas de IPC e $\Sigma n\text{-alcanos}/C_{16}$. **Fonte:** Autoria própria.

Por outro lado, a razão $\Sigma n\text{-alcanos}/C_{16}$ variou de 32,65 (P8) a 2079,33 (P4) no período seco e de 59,06 (P8) a 718,56 (P4) no período chuvoso (Figura 19 e Apêndice O). A maioria dos pontos amostrados apresentou valores acima de 50, sugerindo que os sedimentos nessas áreas apresentam um baixo nível de contaminação por petróleo. Entretanto, foi observado que os pontos P7 e P8 no período seco apresentaram valores entre 30 e 50 (Figura 20), indicando que o aporte de hidrocarbonetos alifáticos nessas áreas tem sido associado à mistura de fontes biogênicas e contaminação por petróleo,

o que pode ser explicado em decorrência da presença de embarcações e de tráfego de veículos nessas áreas.

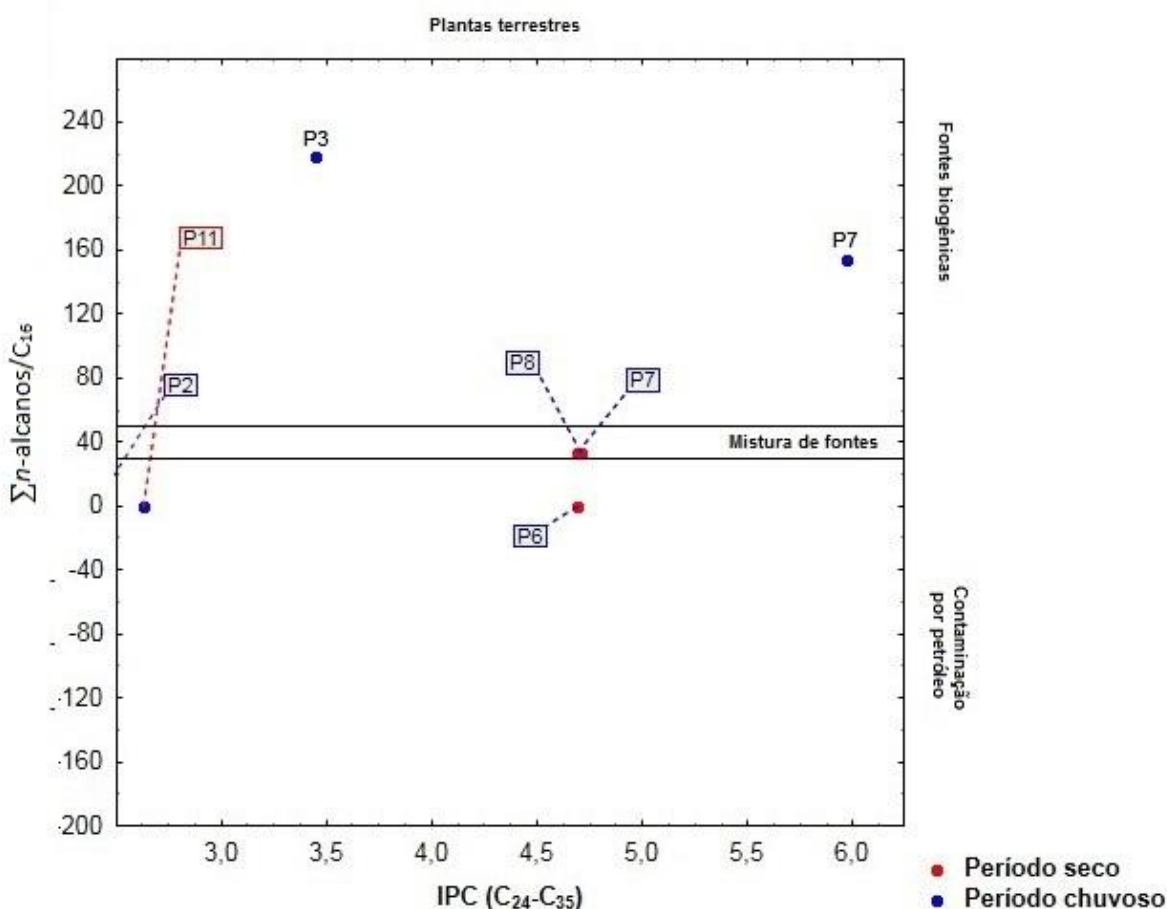


Figura 20 – Diagrama de razões cruzadas de IPC e $\Sigma n\text{-alcanos}/C_{16}$ (Resolução aumentada).
Fonte: Autoria própria.

A razão pristano/fitano (Pri/Fit) variou de 0,01 (P10) a 0,40 (P7) no período seco e de 0,02 (P7) a 0,42 (P6) no período chuvoso, indicando que os pontos de amostragem em que a razão pôde ser determinada sugerem a presença de contaminação por óleo.

A razão terrestre/aquático (RTA) apresentou valores que variaram de 2,13 (P7) a 336,15 (P4) no período seco e de 6,48 (P8) a 60,10 (P4) no período chuvoso, indicando que o aporte dos hidrocarbonetos alifáticos nessas áreas pode ser atribuído a fontes alóctones. Por outro lado, o índice entre os *n*-alcanos de menor massa molecular sobre os *n*-alcanos de maior massa molecular (LMW/HMW) apresentou valores que variaram entre 0,03 (P2) a 0,28 (P8) no período seco e 0,05 (P5 e P11) a 0,10 (P10) no período chuvoso, o que sugere que através da lixiviação continental as plantas superiores vêm

contribuindo para a presença de hidrocarbonetos alifáticos nessas áreas. Além disso, foi observado que houve uma predominância de *n*-alcanos provenientes de fontes naturais, como plantas terrestres (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁, *n*-C₃₃) em 77,27% das áreas amostradas (Apêndice Q).

Por outro lado, o undecano (*n*-C₁₁) foi predominante em 18,18% das áreas amostradas, especialmente em áreas próximas ao município de Brejo Grande (P10) e ao Povoado Cabeço (P1). Esse composto pode ser produzido a partir da degradação de tensoativos (alquilbenzeno sulfonados) presentes em detergentes [225,226]. Dessa forma a abundância desse *n*-alcano nessas áreas pode ser explicada em virtude da lavagem de utensílios domésticos e roupas realizadas por moradores da região nas margens do rio, em que eles utilizam detergentes e sabões [227,228]. Dessa forma, a presença desse composto pode ser um indicativo da realidade social presente nessas áreas, especialmente no município de Brejo Grande, bem como um indicativo de risco associado ao despejo de efluentes nesse sistema estuarino.

A razão terrestre/aquático (RTA_{AC}) também foi utilizada para avaliar a origem de ácidos graxos nas amostras de sedimento, em que variou de 0,49 (P5) a 4,037 (P6) no período seco e de 0,50 (P3) a 1,89 (P5) no período chuvoso (Apêndice R). Foi observado que 66,67% das amostras apresentaram valores maiores do que 1, indicando que o aporte de ácidos graxos no estuário do Rio São Francisco tem sido predominantemente alóctone (ceras epicuticulares de plantas terrestres). O aumento dos valores de RTA_{AC} nos dois períodos de amostragem pode ser atribuído a diminuição dos ácidos graxos de cadeia menor, que são mais facilmente degradados por microorganismos presentes na coluna d'água do que os ácidos graxos de maior massa molecular.

Houve uma predominância de ácidos graxos (C_{max}) provenientes de fontes autóctones como microorganismos, algas e bactérias (*n*-C₁₆ e *n*-C₁₈), que foram abundantes em 86,36% das áreas amostradas. Entretanto, esses ácidos graxos também podem ter sido originados de plantas superiores, sugerindo que a reciclagem da matéria orgânica proveniente de plantas por microorganismos (Produção de ácidos graxos secundários), bem como o transporte dos restos de vegetação para o corpo

d'água podem contribuir significativamente para a presença da MO alóctone no sistema estuarino [220].

4.5.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Foram utilizados índices e razões diagnósticas com o objetivo de diferenciar as fontes dos HPA encontrados em sedimentos superficiais coletados no estuário do Rio São Francisco (Apêndice S). Para este trabalho foram utilizados o índice entre os HPA de maior massa molecular e os HPA de menor massa molecular ($\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$) e as razões diagnósticas Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno) $[(\text{Flt}/\text{Flt} + \text{Pir})]$, Benzo[a]Antraceno/(Benzo[a]Antraceno + Criseno) $[\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Cri})]$, Indeno[1,2,3-c,d]Pireno/(Indeno[1,2,3-cd]Pireno + Benzo[g,h,i]Perileno) $[\text{IcdP}/(\text{IcdP} + \text{BgHiP})]$ e Benzo[a]Pireno/Benzo[g,h,i]Perileno $[\text{BaP}/\text{BgHiP}]$.

A Figura 21 apresenta o diagrama cruzado entre as razões $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir})$ e $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Cri})$, em que a razão $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir})$ variou de 0,33 (P9) a 0,49 (P8) no período seco e de 0,41 (P10) a 0,54 (P7) no período chuvoso. Esses valores indicam que houve uma maior contribuição da queima de combustíveis fósseis, que representou 44,44% das amostras, seguido de fontes petrogênicas (33,33%) e da queima de madeira, carvão e grama (22,22%). Esses valores corroboram com os valores encontrados para a razão $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Cri})$, que variou entre 0,39 (P1) a 0,65 (P3) no período seco e de 0,53 (P4) a 0,63 (P11), sugerindo um aporte mais expressivo de HPA associados a tráfego de veículos.

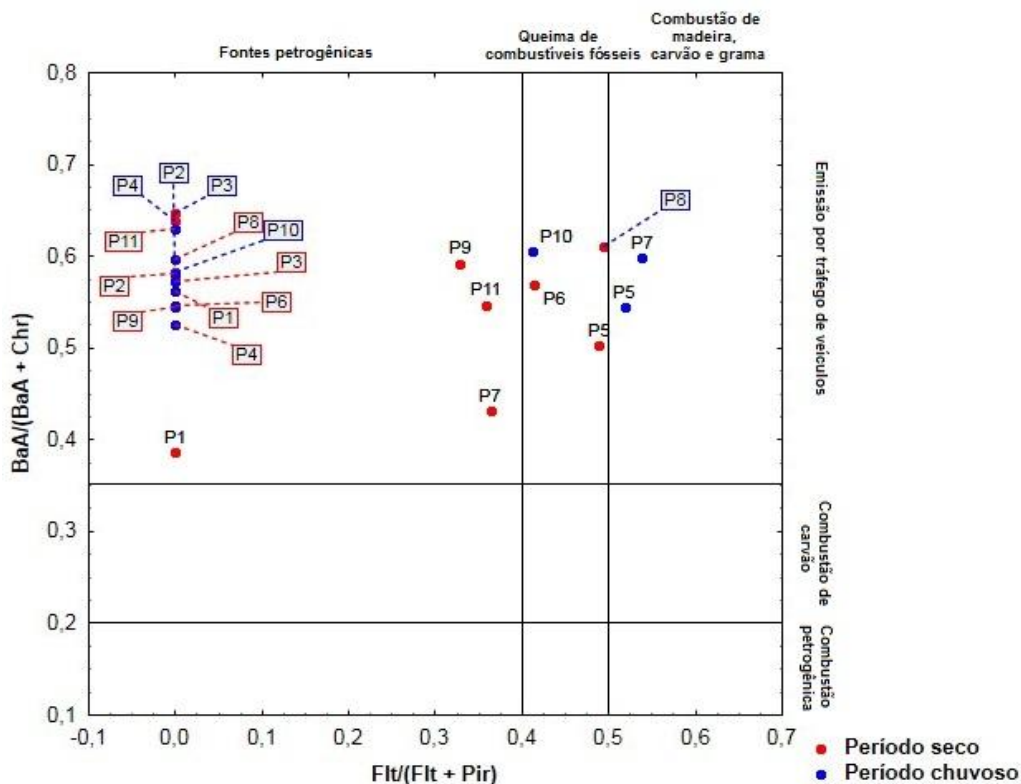


Figura 21 – Diagrama de razões cruzadas de $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir}) \times \text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Cri})$. **Fonte:** Autoria própria.

Na Figura 22 é apresentado o diagrama cruzado entre o índice $\sum \text{LMW}/\sum \text{HMW}$ e a razão BaP/BghiP , onde foi observado que 59,09% das amostras coletadas nos dois períodos de amostragem apresentaram valores de índice $\sum \text{LMW}/\sum \text{HMW}$ maiores do que 1, sugerindo que os HPA são majoritariamente oriundos de fontes petrogênicas, variando de 0,57 (P8) a 11,73 (P9) no período seco e de 0,16 (P4) a 2,87 (P10) no período chuvoso.

Por outro lado, a razão BaP/BghiP variou de 0,56 (P1) a 22,70 (P8) no período seco e de 0,78 (P1) a 23,68 (P3) no período chuvoso, indicando que os HPA vêm sendo depositados nessas áreas (exceto P1 no período seco) pela emissão proveniente do trânsito de embarcações na região. É importante destacar o valor de BaP/BghiP no ponto P7 e P8 no período seco, que estão situados próximos a cidade de Piaçabuçu, que se caracteriza pela presença de veículos e barcos a motor transitando nessas áreas.

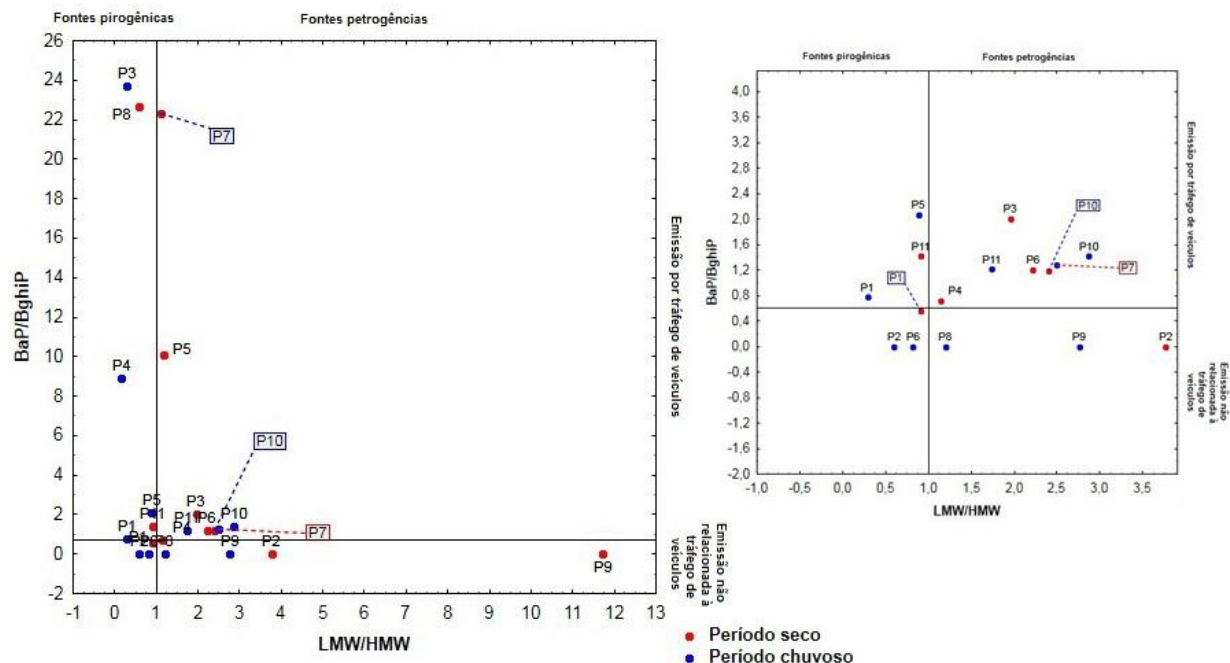


Figura 22 – Diagrama de razões cruzadas de índice LMW/HMW x BaP/BghiP. **Fonte:** Autoria própria.

A razão $\text{IcdP}/(\text{IcdP} + \text{BghiP})$ variou de 0,44 (P4) a 0,71 (P6) no período seco e de 0,49 (P5) a 0,71 (P6) no período chuvoso, sugerindo que o aporte de HPA presente nessas áreas está majoritariamente associado a processos de combustão a altas temperaturas que geram a rápida maturação da matéria orgânica (combustão de madeira, carvão e grama), que foi o aporte predominante em 82,35% das amostras, seguido das combustões de petróleo, que representou 17,65% das amostras. Dessa forma, pode-se inferir que os processos que mais contribuem para a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sistema estuarino são a queima de vegetação e o tráfego de embarcações.

5.0. CONCLUSÃO

Este estudo apresentou uma das primeiras investigações acerca da origem e distribuição espaço-temporal de biomarcadores lipídicos em sedimentos superficiais coletados no estuário do Rio São Francisco. Foi observado que os níveis de concentração de hidrocarbonetos do petróleo foram considerados baixos ou moderados em comparação a outros estuários e ambientes costeiros amplamente impactados por atividades antropogênicas ao redor do mundo. Embora não tenha sido observada uma diferença significativa na distribuição desses biomarcadores nos dois períodos de amostragem, houve uma predominância de HA e HPA no período seco, o que indica que a hidrodinâmica e a pluviosidade da região influenciaram na disponibilidade de matéria orgânica e consequentemente desses biomarcadores no sistema estuarino. Os *n*-alcanos provenientes de aporte alóctone foram os mais abundantes, mostrando que processos como a lixiviação continental têm contribuído para a presença desses compostos nesse ecossistema. Por outro lado, os ácidos graxos originados de fontes autóctones foram os mais abundantes nos dois períodos, o que sugere que a reciclagem de matéria orgânica proveniente de plantas por microorganismos desempenha um papel importante para a presença desses compostos.

Foi observado que os HPA encontrados nas amostras de sedimento superficial apresentaram uma maior distinção entre as concentrações encontradas, bem como em sua composição relativa nos dois períodos de amostragem, onde houve uma predominância de HPA de 2 a 3 anéis e 5 a 6 anéis no período seco e de 5 a 6 anéis no período chuvoso, indicando que a queima de combustíveis fósseis por tráfego de embarcações e veículos vêm introduzindo esses contaminantes no estuário. Embora a maioria dos sedimentos amostrados tenha apresentado baixos níveis de contaminação por esses poluentes, o benzo[a]pireno, um composto comprovadamente carcinogênico, foi o mais abundante dentre os HPA especialmente em áreas próximas a cidade de Piaçabuçu, estado de Alagoas. A presença desse composto pode representar um risco crônico para a biota no sistema estuarino devido a seu alto caráter acumulativo e toxicidade para organismos marinhos e seres humanos.

A utilização de índices e razões diagnósticas permitiu entender melhor a origem e transformação da matéria orgânica sedimentar no estuário do Rio São Francisco. Ceras epicuticulares de plantas terrestres, bem como algas e microorganismos tiveram maior contribuição biogênica para a presença de hidrocarbonetos alifáticos e ácidos graxos nos dois períodos de amostragem. Entretanto, foram também identificadas atividades antropogênicas no sistema estuarino que vem contribuindo para a presença de HA e HPA. A contaminação por resíduos de óleos de barcos a motor, tráfego de veículos e queimadas não naturais, sem mencionar o despejo de efluentes domésticos, são algumas atividades que vêm modificando a qualidade de vida do sistema estuarino.

Dessa forma, esse estudo contribui sobremaneira para instigar e propor medidas de controle que possam ser executadas com o objetivo de minimizar a alteração da qualidade ambiental da Bacia do Rio São Francisco.

6.0. PERSPECTIVAS

Uma proposta de continuidade deste trabalho é realizar a determinação qualitativa e quantitativa de biomarcadores em testemunhos de sedimento, água e material particulado em suspensão, bem como avaliar a composição isotópica com o objetivo de estudar o ciclo biogeoquímico do carbono e as mudanças ocorridas na produção primária no sistema estuarino do Rio São Francisco antes e depois da existência de atividades antropogênicas nesse ecossistema.

Além disso, a integração desse estudo com a determinação de outros poluentes em ambientes aquáticos como as bifenilas policloradas (PCBs, do inglês Polychlorinated biphenyls), hormônios e fármacos no sistema estuarino podem não somente complementar os resultados obtidos para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, mas auxiliar a estimar a influência de atividades antropogênicas como a agricultura e a urbanização na qualidade de vida desse ambiente aquático.

7.0. REFERÊNCIAS

- [1] Bauer, J. E.; Cai, W.; Raymond, P. A.; Bianchi, T. S.; Hopkinson, C. S.; Regnier, P. A. G. The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature*. **2013**, 504 (7478), 61-70.
- [2] Wang, Y.; Yang, H.; Zhang, J.; Gao, W.; Huang, C.; Xie, B. Characterization of n-alkanes and their carbon isotopic composition in sediments from a small catchment of the Dianchi watershed. *Chemosphere*. **2015**, 119, 1346-1352.
- [3] Pritchard, D. W. What is an estuary: physical viewpoint. In: LAUFF, GH. (Ed.). Estuaries. American Association for the Advancement of Science: Washington, 1967, p 37.
- [4] Canuel, E. A. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. *Organic Geochemistry*. **2001**, 32, 563-583.
- [5] Cloern, J. E. Turbidity as a control on phytoplankton biomass and productivity in estuaries. *Continental Shelf Research*. **1987**, 7 (11/12), 1367-1381.
- [6] Bataglion, Giovana Anceski. Determinação de biomarcadores geoquímicos em ambiente anóxico da Lagoa de Conceição (SC). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2012.
- [7] Kennish, M. J. Ecology of estuaries: anthropogenic effects. Boca Raton, FL.; CRC Press, 1991.
- [8] Ignácio, Gabriela Martinhão. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná –

Brasil). Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brasil, 2007.

[9] Abreu, Michelle Alves de Abreu. Aplicação de multiparâmetros geoquímicos na caracterização do gradiente de contaminação do ambiente estuarino no entorno da Cidade de Paranaguá, PR. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2011.

[10] MMA – Ministério do Meio Ambiente. Zona Costeira e Marinha. Disponível em <https://www.mma.gov.br/biodiversidade/biodiversidade-aquatica/zona-costeira-e-marinha.html>. (Acesso em 09 de Julho de 2019).

[11] Hatje, V.; Andrade, J. B. de. Baía de Todos os Santos – Aspectos Oceanográficos. In: EDUFBA, Salvador, 2009, p.306.

[12] De Oliveira, O. M . C.; De Souza Queiroz, A. F.; Moreira, I. T. A.; Lima, D. F.; Silva, C. S.; Reyes, C. Y. Hydrocarbons sources and Biotechnology applications in Todos os Santos Bay, Brazil. *Oil Spill Environmental Forensics Case Studies*. 2018, 593-616.

[13] Knoppers, B., Medeiros, P. R .P., Souza, W. F. L., Jennerjahn, T. The São Francisco Estuary, Brazil. In: Wangersky, P. The Handbook of environmental chemistry, Water Pollution: estuaries. Springer Verlag: Berlin, 2005; Vol. 5; p1-20.

[14] Wang, S.; Liu, G.; Yuan, Z.; Da, C. n-alkanes in sediments from the Yellow River Estuary, China: Occurrence, sources and historical sedimentary Record. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2018**, 150, 199-206.

[15] Zhang, A.; Zhao, S.; Wang, L.; Yang, X.; Zhao, Q.; Fan, J.; Yuan, X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 113, 592-599.

- [16] Baird, C. Química Ambiental. Bookman, Porto Alegre, 2002, p 622.
- [17] Frena, M.; Souza, M. R. R.; Damasceno, F. C.; Madureira, L. A. S.; Alexandre, M. R. Evaluation of anthropogenic contamination using sterol markers in a tropical estuarine system of northeast Brasil. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 109, 619-623.
- [18] Melo-Magalhães, E. M.; Moura, A. N.; Medeiros, P. R. P.; Koenig, M. L. Microphytoplankton biomass and trophic state of the estuarine region of São Francisco River (Northeastern Brazil). *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*. **2016**, 20 (2).
- [19] Medeiros, P. R. P.; Knoppers, B. A.; Cavalcante, G. H.; Souza, W. F. L. Changes in nutrient loads (N, P and Si) in the São Francisco estuary after the construction of dams. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. **2011**, 54 (2), 387-397.
- [20] Bernardes, M. C.; Knoppers, B. A.; Rezende, C. E.; Souza, W. F. L.; Ovalle, A. R. C. Land-sea interface features of four estuaries on the South America Atlantic Coast. *Brazilian Journal of Biology*. **2012**, 72 (3), 761-774.
- [21] Santana, Neuma Rubia Figueiredo. Hidrodinâmica ambiental no Baixo São Francisco e suas relações antrópicas. Tese de doutorado. São Cristóvão, SE, Brasil, 2017.
- [22] CEPENE – Centro de Pesquisa e Gestão de Recursos Pesqueiros do Litoral Nordeste, 2008. Monitoramento da atividade pesqueira no litoral nordestino – Projeto ESTATPESCA. CEPENE. Tamandaré.
- [23] Andrade, Isabel Cristina Barreto. Diagnóstica da rizicultura na Foz do Rio São Francisco sob a perspectiva de um modelo sustentável de gestão. Tese de doutorado. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2016.

- [24] Alexandre, Marcelo da Rosa. Caracterização química do extrato orgânico dos sedimentos recentes da Baía de Babitonga-SC. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.
- [25] Mauriel, Maria Cecília Ornellas. Características biogeoquímicas do Canal do Funil, Estuário do Rio São Francisco, SE, Brasil. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2004.
- [26] Santos, E.; Jennerjahn, T.; Leipe, T.; Medeiros, P. R. P.; Souza, W. F. L. de.; Knoppers, B. A. Origem da matéria orgânica sedimentar no delta-estuarino do Rio São Francisco, AL/SE – Brasil. *Geochimica Brasiliensis*. 2013, 27 (1), 37-48.
- [26] Hedges, J. I., Oades, J. M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry*. **1997**, 27 (7/8), 319-361.
- [27] Esteves, F. A.. Fundamentos de Limnologia. 3ªEd.; Interciência/Finep: Rio de Janeiro, 2011; Vol. 1; p 828 .
- [28] Oliveira, Cristiane Rossi de. Determinação de Biomarcadores e Compostos Organoestânicos em Amostras de Sedimentos Superficiais de Três Regiões Portuárias do Estado de Santa Catarina, Brasil. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2010.
- [29] Meyers, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*. **2003**, 34, 261-289.
- [30] Killips, S. D., Killips, V. J. *Introduction to organic geochemistry*, 2nd ed. Massachusetts: Blackwell Publishing, 2005.

- [31] Woszczyk, M.; Bechtel, A.; Gratzner, R.; Kotarba, M. J.; Kokocinski, M.; Fiebig, J.; Cieslinski, R. Composition and origin of organic matter in surface sediments of Lake Sarbsko: A highly eutrophic and shallow coastal lake (Northern Poland). *Organic Geochemistry*. **2011**, 42 (9), 1025-1038.
- [32] Baker, A.; Tipping, E.; Thacker, S. A.; Gondar, D. Relating dissolved organic matter fluorescence and functional properties. *Chemosphere*. **2008**, 73 (11), 1765-1772.
- [33] Gomes, A. O.; Azevedo, D. A. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Tropical Recent Sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2003**, 14 (3), 358-368.
- [34] Meyers, P. A. Organic geochemical proxies of paleocenographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*. **1997**, 27 (5/6), 213-250.
- [35] Santos, Antonio Sérgio Oliveira dos. Estudo comparativo entre extração Soxhlet e ultra-som para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos do estuário do rio Sergipe por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, SE, Brasil, 2011.
- [36] Portes, Eliane Velasco Simões. Marcadores geoquímicos em amostras de sedimentos do Lago Coari, AM, Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- [37] Frena, Morgana. Avaliação da qualidade dos sedimentos por meio de biomarcadores geoquímicos e elementos-traço em amostras do estuário do Rio Itajaí-Açu e determinação de contaminantes em matrizes de resíduos sólidos. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2014.

- [38] Bianchi, T. S., Canuel, E. A. *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*, 1st ed. Princeton University Press: New Jersey, 2011.
- [39] Pereira, R.; Carvalho, I. S.; Fernandes, A. C. S.; Azevedo, D. A. Composição molecular e origem paleobotânica de âmbares da Bacia do Araripe, Formação Santa. *Química Nova*. **2005**, 32 (6), 1528-1533.
- [40] Derrien, M.; Yang, L.; Hur, J. Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review. *Water Research*, **2017**, 112, 58-71.
- [41] Zhang, Y.; Su, Y.; Liu, Z.; Yu, J.; Jin, M. Lipid biomarker evidence for determining the origin and distribution of organic matter in surface sediments of Lake Taihu, Eastern China. *Ecological Indicators*. **2017**, 77, 397-408.
- [42] Brocks, J. J.; Logan, G. A.; Buick, R.; Summons, R. E. Archean molecular fossils and the early rise of eucaryotes. *Science*. **1999**, 285, 1033-1036.
- [43] Ortiz, J. E.; Sánchez-Palencia, Y.; Torres, T.; Domingo, L.; Mata, M. P., Vegas, J.; España, J. S.; Morellón, M.; Blanco, L. Lipid biomarkers in Lake Enol (Asturias, Northern Spain): Coupled natural and human induced environmental history. *Organic Geochemistry*. **2016**, 92, 70-83.
- [44] Ficken, K. J.; Li, B.; Swain, D. L.; Eglinton, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*. **2000**, 31 (7-8), 745-749.
- [45] Garcín, Y.; Schefuß, E.; Schwab, V. F.; Garreta, V.; Gleixner, G.; Vincens, A.; Toudou, G.; Séné, O.; Onana, J. M.; Achoundong, G.; Sachse, D. Reconstructing C3 and C4 vegetation cover using n-alkane carbon isotope ratios in recent lake sediments

from Cameroon, Western Central Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **2014**, 142, 482-500.

[46] Pu, Y.; Wang, C.; Meyers, P.A. Origins of biomarker aliphatic hydrocarbons in sediments of alpine Lake Ximencuo, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **2017**, 474, 106-114.

[47] Wang, J.Z.; Yang, Z.Y.; Chen, T. H. Source apportionment of sediment associated aliphatic hydrocarbons in a eutrophicated shallow lake, China. *Environmental Science and Pollution Research*. **2012**, 19, 4006-4015.

[48] Peters, K. E., Moldowan, J. M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, 1st ed. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993.

[49] Berg, Marcela Moreno. Análise Geoquímica de Biomarcadores em Sedimentos na Região do Coari – Amazonas, Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

[50] Meyers, P.A.; Ishiwatari, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*. **1993**, 20, 867-900.

[51] Kaiser, J.; Ruggieri, N.; Heftner, J.; Siegel, H.; Mollenauer, G.; Arz, H. W.; Lamy, F. Lipid biomarkers in surface sediments from the Gulf of Genoa, Ligurian sea (NW Mediterranean sea) and their potential for the reconstruction of palaeo-environments. *Deep Sea Research*. **2014**, 89, 68-63.

[52] Vaezzadeh, V.; Zakaria, M. P.; Shau-Hwai, A. T.; Ibrahim, Z. Z.; Mustafa, S.; Abootalebi-Jahromi, F.; Masood, N.; Magam, S. M.; Alkhadher, S. A. A. Forensic

investigation of aliphatic hydrocarbons in the sediments from selected mangrove ecosystems in the west coast of Peninsular Malaysia. *Marine Pollution Bulletin*. **2015**, 100, 311-320.

[53] Fang, J.; Wu, F.; Xiong, Y.; Li, F.; Du, X.; An, D.; Wang, L. Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable isotopic composition of n-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China. *Science of the Total Environment*. **2014**, 473-474, 401-421.

[54] Zech, M.; Krause, T.; Meszner, S.; Faust, D. Incorrect when uncorrected: reconstructing vegetation history using n-alkane biomarkers in loess-palaosol sequences – a case study from the Saxonian loess region, Germany. *Quaternary International*. **2013**, 296, 108-116.

[55] Petersen, H. I.; Nytoft, H. P.; Ratanasthien, B.; Foopattanakamol, A. Oils from Cenozoic rift-basins in central and northern Thailand: source and thermal maturity. *Journal of Petroleum Geology*. **2007**, 30, 59-78.

[56] Asia, L.; Mazouz, S.; Guiliano, M.; Doumenq, P.; Mille, G. Occurrence and distribution of hydrocarbons in surface sediments from Marseille Bay (France). *Marine Pollution Bulletin*. **2009**, 58, 424-455.

[57] Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassel, S. C., Eglinton, G. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*. **1978**, 272, 216-222.

[58] Montuori, P.; Aurino, S.; Garzonio, F.; Sarnacchiaro, P.; Nardone, A.; Triassi, M. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Science of the Total Environment*. **2016**, 566-567, 154-1267.

- [59] Zhang, D.; Liu, J.; Jiang, X.; Cao, K.; Yin, P.; Zhang, X. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from the Luan River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 102 (1), 223-229.
- [60] Tu, Y. T.; Ou, J. H.; Tsang, D. C. W.; Dong, C. D.; Chen, C. W.; Kao, C. M. Source identification and ecological impact evaluation of PAHs in urban river sediments: A case study in Taiwan. *Chemosphere*. **2018**, 194, 666-674.
- [61] Souza, M. R. R.; Santos, E.; Suzarte, J. S.; Carmo, L. O.; Frena, M.; Damasceno, F. C.; Alexandre, M. R. Concentration, distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Poxim River sediments, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. **2018**, 127, 478-483.
- [62] Liu, L.Y.; Wang, J. Z.; Wei, G. L.; Guan, Y. F.; Zeng, E. Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in continental shelf sediment of China: implications for anthropogenic influences on coastal marine environment. *Environmental Pollution*. **2012**, 167, 155-162.
- [63] Lindgren, J. F.; Hesselov, L. M.; Dahllöf, I. PAH effects on meio- and microbial benthic communities strongly depend on bioavailability. *Aquatic Toxicology*. **2014**, 146 (0), 230-238.
- [64] Santana, J. L.; Massone, C. G.; Valdés, M.; Vazquez, R.; Lima, L. A.; Olivares-Rieumont, S. Occurrence and source appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Almendares River, Cuba. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **2015**, 69 (2), 143-152.
- [65] Guo, G. H.; Wu, F. C.; He, H. P.; Zhang, R. Q.; Li, H. X.; Feng, C. J. Distribution characteristics and ecological risk assessment of PAHs in surface waters of China. *Science China Earth Sciences*. **2012**, 55 (6), 914-925.

- [66] Soliman, Y.S.; Ansari, E.M.S.A.; Wade, T. L. Concentration, composition and sources of PAHs in the coastal sediments of the exclusive economic zone (EEZ) of Qatar, Arabian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*. **2014**, 85, 542-548.
- [67] Yu, W.; Liu, R.; Xu, F.; Shen, Z. Environmental risk assessment and spatial variations of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Yangtze River estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*. **2015**, 100 (1), 507-515.
- [68] Sarria-Villa, R.; Ocampo-Duque, W.; Páez, M.; Schuhmacher, M. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Science of the Total Environment*. **2016**, 540, 455-465.
- [69] Zheng, B.; Wang, L.; Lei, K.; Nan, B. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River and the adjacent area, China. *Chemosphere*. **2016**, 149, 91-100.
- [70] Cirillo, T.; Montuori, P.; Mainardi, P.; Russo, I.; Triassi, M.; Amodio-Coccheri, R. Multipathway polycyclic aromatic hydrocarbons and pyrene exposure among children living in Campania (Italy). *Journal of Environmental Sciences, Part A: Toxic/Hazourds Substances & Environmental Engineering*. **2006**, 41 (10), 2089-2107.
- [71] Lv, J.; Xu, J.; Guo, C.; Zhang, Y.; Bai, Y.; Meng, W. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water from Liaohe River Basin, northeast China. *Environmental Science and Pollution Research International*. **2014**, 21(11), 7088-7096.
- [72] Zhi, H.; Zhao, Z.; Zhang, L. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China. *Chemosphere*. **2015**, 119, 1134-1140.

- [73] Li, J.; Dong, H.; Xu, X.; Han, B.; Li, X.; Zhu, C.; Han, C.; Liu, S.; Yang, D.; Xu, Q. Prediction of the bioaccumulation of PAHs in surface sediments of Bohai Sea, China and quantitative assessment of the related toxicity and health risk to humans. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 104, 92-100.
- [74] IARC – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans – Volume 92: Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. In: International Agency for Research on Cancer. Lyon, 2010, p. 868.
- [75] Zhao, X.; Ding, J.; You, H. Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from Songhua River, China. *Environmental Geochemistry and Health*. **2014**, 36 (1), 131-143.
- [76] Wolska, L.; Mechlinska, A.; Rogowska, J.; Namiesnik, J. Sources and fate of PAHs and PCBs in the marine environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **2012**, 42 (11), 1172-1189.
- [77] Pérez-Fernández, B.; Vinãs, L.; Franco, M. Á.; Bargiela, J. PAHs in the Ría de Arousa (NW Spain): a consideration of PAHs sources and abundance. *Marine Pollution Bulletin*. **2015**, 95 (1), 155-165.
- [78] Lima, A.L.C.; Eglinton, T.J.; Reddy, C. M. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during 20th century. *Environmental Science and Technology*. **2003**, 37 (1), 53-61.
- [79] Keshavarzifard, M.; Zakaria, M. P.; Hwai, T. S.; Yusuff, F.M.; Mustafa, S.; Vaezzadeh, V.; Magam, S. M.; Masood, N.; Alkhadher, S. A. A.; Jahromi, A. F. Baseline distributions and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the surface

sediments from the Prai and Malacca Rivers, Peninsular Malaysia. *Marine Pollution Bulletin*. **2014**, 88 (1-2), 366-372.

[80] Zhang, J. D.; Wang, Y. S.; Cheng, H.; Jiang, Z. Y.; Sun, C. C.; Wu, M. L. Distribution and sources of the polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Pearl River estuary, China. *Ecotoxicology*. **2015**, 24 (7-8), 1643-1649.

[81] Rahmanpoor, S.; Ghafourian, H.; Hashtroudi, S. M.; Bastami, K. D. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Hormuz strait, Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*. **2014**, 78, 224-229.

[82] Dudhagara, D. R.; Rajpara, R. K.; Bhatt, J. K.; Gosai, H. B.; Sachaniya, B. K.; Dave, B. P. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India. *Environmental Pollution*. **2016**, 50, 1223-1232.

[83] Yang, R.; Xie, T.; Li, A.; Yang, H.; Turner, S.; Wu, G.; Jing, C. Sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote lakes across the Tibetan Plateau. *Environmental Pollution*. **2016**, 214, 1-7.

[84] Mostafa, A. R.; Wade, T. L.; Sweet, S. T.; Al-Alimi, A. K. A.; Barakat, A. O. Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. *Journal of Marine Systems*. **2009**, 78 (1), 1-8.

[85] Toviszewski, M.; Namiesnik, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*. **2012**, 162, 110-119.

- [86] Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S. I., Mansour, M. P., Sikes, E. L., Gelin, F. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*. **1998**, 29 (5-7), 1163-1179.
- [87] Taiz, L., Zeiger, E. Fisiologia vegetal. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. Tradução de Oliveira e colaboradores. Título Original: Plant physiology, 2002.
- [88] Stefens, Josemar Luis. Caracterização Molecular de Compostos Biogênicos e Antropogênicos em Sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2006.
- [89] Guo, W.; Jia, G.; Ye, F.; Xiao, H.; Zhang, Z. Lipid biomarkers in suspended particulate matter and surface sediments in the Pearl River Estuary, a subtropical estuary in southern China. *Science of the Total Environment*. **2019**, 646, 416-426.
- [90] Allen, M. A., Nelian, B. A., Burns, B. P., Jahnke, L. L., Summons, R. E. Lipid biomarkers in Hamelin Pool microbial mats and stromatolites. *Organic Geochemistry*. **2010**, 41 (11), 1207-1218.
- [91] Hu, J. Y.; Wan, Y.; Shao, B.; Jin, X. H.; An, W.; Jin, F.; Yang, M.; Wang, X. J.; Sugisaki, M. Occurrence of trace organic contaminants in Bohai Bay and its adjacent Nanpainu River, North China. *Marine Chemistry*. **2005**, 95, 1-13.
- [92] Abd El-Karim, M. S. A.; Mahmoud, A. M. A.; Ali, M. H. H. Fatty acids composition and sources of organic matter in surface sediment of Four River Nile Sub-Branched, Egypt. *Journal of Fisheries and Aquatic Science*. **2016**, 11 (3), 216-224.
- [93] Bergamino, L. T.; Dalu, T.; Richoux, N.B. Evidence of spatial and temporal changes in sources of organic matter in estuarine sediments: Stable isotopes and fatty acid analyses. *Hydrobiologia*. **2014**, 732, 133-145.

- [94] Napolitano, G. E.; Pollero, R. J.; Gayoso, A. M.; MacDonald, B. A.; Thompson, R. J. Fatty acids as trophic markers of phytoplankton blooms in the Bahia Blanca Estuary (Buenos Aires, Argentina) and in Trinity Bay (Newfoundland, Canada). *Biochemical Systematic and Ecology*. **1997**, 25, 739-755.
- [95] Yoshinaga, M. Y., Sumida, P. Y., Wakeham, S. G. Lipid biomarkers in surface sediments from an unusual coastal upwelling area from the SW Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry*. **2008**, 39, 1385-1399.
- [96] Joseph, M. M.; Renjith, K. R.; Kumar, R. C. S.; Chandramohanakumar, N. Assessment of organic matter sources in the tropical mangrove ecosystems of Cochin, southwest India. *Environmental Forensics*. **2012**, 13 (3), 262-271.
- [97] Taylor, J., Parkers, R. J. The cellular fatty acids of the sulphate-reducing bacteria, *Desulfobacter* sp., *Desulfobulbus* sp. And *Desulfovibrio desulfuricans*. *Journal of General Microbiology*. **1983**, 129, 3303-3309.
- [98] Lu, Y., Meyers, P. A. Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of Lake Erie, 1909-2003. *Organic Geochemistry*. **2009**, 40, 912-921.
- [99] Santana, J. L.; Massone, C. G.; Valdés, M.; Vazquez, R.; Lima, L. A.; Olivares-Rieumont, S. Occurrence and source appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Almendares River, Cuba. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **2015**, 69 (2), 143-152.
- [100] Mille, G.; Asia, L.; Guiliano, M.; Malleret, L.; Doumenq, P. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (gulf of Fos area, France). *Marine Pollution Bulletin*. **2007**, 54, 566-575.

- [101] He, X.; Pang, Y.; Song, X.; Chen, B.; Feng, Z.; Ma, Y. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River estuary. China. *Marine Pollution Bulletin*. **2014**, 80, 52–58.
- [102] Yunker, M. B.; Macdonald, R. W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R. H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*. **2002**, 33, 489-515.
- [103] Bray, E. E., Evans, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **1961**, 22, 2-15.
- [104] Madureira, L. A. S., Peccinini, A. Lipid as indicators of paleoclimatic changes, 11: terrestrial biomarkers. *Revista Brasileira de Oceanografia*. **1999**, 47, 115-125.
- [105] Jaffé, R., Mead, R., Hernandez, M. F., Peralba, M. C., DiGuida, O. A. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. *Organic Geochemistry*. **2001**, 32, 507-526.
- [106] Rieley, G., Collier, R. J., Jones, D. M., Eglinton, G. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, UK 1: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary record. *Organic Geochemistry*. **1991**, 17, 901-912.
- [107] Tenzer, G. E., Meyers, P. A., Robbins, J. A., Eadie, B. J., Morehead, N. R., Lansing, M. B. Sedimentary organic matter record of recent environmental changes in the St. Marys River ecosystem, Michigan-Ontario border. *Organic Geochemistry*. **1999**, 30, 133-146.
- [108] Panconst, R. D., Boot, C. S. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*. **2004**, 92, 239-261.

- [109] Commendatore, M.G., Esteves, J.I., Colomos, J.C. Hydrocarbons in coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and probable sources. *Marine Pollution Bulletin*. **2000**, 40, 989–998.
- [110] Volkman, J. K., Holdsworth, D. G., Neill, G. P., Bavor Jr., H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of the Total Environment*. **1992**, 112, 203-219.
- [111] Steinhauer, M. S., Boehm, P. D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in near shore sediments, river sediments and coastal peat of Alaskan Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbons inputs. *Marine Environmental Research*. **1992**, 33, 223 – 253.
- [112] Gao, X., Chen, S. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Estuarine and Coastal Shelf Science*. **2008**, 80, 95-102.
- [113] Assunção, M. A.; Frena, M., Santos, A. P. S.; Dos Santos Madureira, L. A. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. **2017**, 119 (1), 439–445.
- [114] Jiang, J. J.; Lee, C. L.; Fang, M. D.; Liu, J. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: an appraisal of diagnostic ratios in source recognition. *Marine Pollution Bulletin*. **2009**, 58, 752-760.
- [115] Kim, D.; Kumfer, B. M.; Anastasio, C.; Kennedy, I. M.; Young, T. M. Environmental ageing of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification. *Chemosphere*. **2009**, 76, 1075-1081.

- [116] Jeanneau, L.; Faure, P.; Montarges-Pelletier, E.; Ramelli, M. Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: changes in organic markers. *Science of the Total Environment*. **2006**, 372, 183–192.
- [117] Zhang, W.; Zhang, S.; Wan, C.; Yue, D.; Ye, Y.; Wang, X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution*. **2008**, 153, 594-601.
- [118] De La Torre-Roche, R. J.; Lee, W. Y.; Campos-Díaz, S. I. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, 163, 946-958.
- [119] Akyüz, M.; Çabuk, H. Gaseparticle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment*. **2010**, 408, 5550-5558.
- [120] Katsoyiannis, A.; Terzi, E.; Cai, Q. Y. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere*. **2007**, 69, 1337-1339.
- [121] Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. Fundamentos de cromatografia. UNICAMP: Campinas, 2006. p 452.
- [122] Al-Bukhaiti, W. Q.; Noman, A.; Qasim, A. S.; Al-Farga, A. Gas Chromatography: Principles and applications in food analysis. *International Journal of Agriculture Innovations and Research*. **2017**, 6 (1), 1473-2319.
- [123] Stashenko, E.; Martínez, J. R. Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Advances in Gas Chromatography*. Intech, 2014, 1-38

[124] Barceló, D. Comprehensive Analytical Chemistry. Elsevier: Netherlands, 2006, V. 47, p 864.

[125] Hubschmann, H-J. Handbook of GC-MS: Fundamentals and Application. 2^a ed. Weinheim: Wiley-Vch, 2009. p 719.

[126] Domínguez-Morueco, N.; Carvalho, M.; Sierra, J.; Schuhmacher, M.; Domingo, J. L.; Ratola, N.; Nadal, M. Multi-component determination of atmospheric semi-volatile organic compounds in soils and vegetation from Tarragona County, Catalonia, Spain. *Science of the Total Environment*. **2018**, 631-632, 1138-1152.

[127] Kong, L.; Gao, Y.; Zhou, Q.; Zhao, Q.; Sun, Z. Biochar accelerates PAHs biodegradation in petroleum-polluted soil by biostimulation strategy. *Journal of Hazardous Materials*. **2018**, 276-284.

[128] Li, X., Anderson, B. J., Vogeler, I., Schwendenmann, L. Long-chain n-alkane and n-fatty acid characteristics in plants and soil – potential to separate plant growth forms, primary and secondary grasslands? *Science of the Total Environment*. **2018**, 645, 1567-1578.

[129] Lv, J.; Xu, J.; Guo, C.; Zhang, Y.; Bai, Y.; Meng, W. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water from Liaohe River Basin, northeast China. *Environmental Science and Pollution Research*. **2014**, 21 (11), 7088-7096.

[130] Li, J.; Li, F.; Liu, Q. PAH behavior in surface water and groundwater of the Yellow River estuary: Evidence from isotopes and hydrochemistry. *Chemosphere*. **2017**, 178, 143-153.

- [131] Santos, E.; Souza, M. R. R.; Junior, A. R. V.; Soares, L. S.; Frena, M.; Alexandre, M. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in superficial water from a tropical estuarine system: Distribution, seasonal variations, sources and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*. **2018**, 127, 352-358.
- [132] Vivier, B., David, F., Marchand, C., Thanh-Nho, N., Meziane, T. Fatty acids, C and N dynamics and stable isotope ratios during experimental degradation of shrimp pond effluents in mangrove water. *Marine Environmental Research*. **2019**, 150, 104751.
- [133] Liang, Y.; Tse, M. F.; Young, L. Wong, M. H. Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong. *Water Research*. **2007**, 41, 1303-1311.
- [134] Sampaio, Marília Fernanda Chaves. Desenvolvimento e validação de método para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em carangueijo-uçá (*ucidescordatus*). Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2016.
- [135] Zhang, K., Fu, Q., Ge, F., Jin, X., Guo, R., Qiao, X. Zhao, X., Zheng, X. The correlation study between fatty acids and organochlorine pesticides or $\delta^{15}\text{N}$ values in fish tissues from Dongting Lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2019**, 182, 109358.
- [136] Zhang, A.; Zhao, S.; Wang, L.; Yang, X.; Zhao, Q.; Fan, J.; Yuan, X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 113, 592-599.
- [137] Rodrigues, C. C. S.; Santos, L. G. G. V.; Santos, E.; Damasceno, F. C.; Corrêa, J. A. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Amazon River Estuary

(Amapá, Northern Brazil): Distribution, sources and potential ecological risk. *Marine Pollution Bulletin*. **2018**, 135, 769-775.

[138] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. 7Ed. In: Wiley. New Jersey, 2005.

[139] Kondrat, R. W.; McClusky, G. A.; Cooks, R. G. Multiple reaction monitoring in mass spectrometry/ mass spectrometry for direct analysis of complex mixtures. *Analytical Chemistry*. **1978**, 50 (14), 2017-2021.

[140] Colangelo, C. M., Chung, L., Bruce, C., Cheung, K-H. Review of software tools for design and analysis of large scale MRM proteomic datasets. *Methods*. **2013**, 61 (3), 287-298.

[141] Jiang, Y., Zhong, M., Gou, Y., Peng, W., Zhou, J., Wu, P., Ma, Y. Development of a more specific and accurate multiple reaction monitoring method based on GC-EI/MS/MS for simultaneously monitoring and determining 34 kinds of pesticides in Qianjinzhidai pills. *Journal of Chromatography B*. **2015**, 983-984, 47-54.

[142] Lipps, W. Truly rapid, sensitive analysis of hundred of components by modern GC/MS analyzers. *American Laboratory*. <https://www.americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/174076-Truly-Rapid-Sensitive-Analysis-of-Hundreds-of-Components-by-Modern-GC-MS-Analyzers/> (Acesso em 07 de Julho de 2019).

[143] Ravichandran, V.; Shalini, S.; Sundram, K. M.; Rajak, H. Validation of analytical methods - Strategies and Importance. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. **2010**, 2 (3), 18-22.

- [144] Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*. **2004**, 27 (5), 771-780.
- [145] Santos, L. O.; Santos, A. G.; Andrade, J. B. de. Methodology to examine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) nitrated PAHs and oxygenated PAHs in sediments of the Paraguaçu River (Bahia, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*. **2018**, 136, 248-256.
- [146] Hurley, R. R.; Lusher, A. L.; Olsen, M.; Nizzeto, L. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environment matrices, *Environmental Science and Technology*. **2018**, 52 (13), 7409-7417.
- [147] Li, L.; Ho, S. S. H.; Chow, J. C.; Watson, J. G. Qu, L.; Wang, L.; Cao, J. Quantification of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient aerosol samples using in-injection port thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry: Method exploration and validation. *International Journal of Mass Spectrometry*. **2018**, 433, 25-30.
- [148] ANVISA, Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. DOU nº141, 25 de Julho de 2017.
- [149] INMETRO, Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008, Revisão 04, Julho de 2010.
- [150] ICH, Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, in Q2(R1). ICH Harmonised Tripartite Guideline: London, 2005.

- [151] EURACHEM Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Magnusson, B. and U. Ömenark (Ed.), 2014.
- [152] Forti, M. C.; Alcaide, R. L. M. Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias – LAQUATEC; MTC; INPE: São José dos Campos, 2011.
- [153] Santos, Laura Galvão da Cunha. Diagnóstico dos remanescentes de mata ciliar no Baixo São Francisco sergipano afetado pela erosão marginal e a compreensão dos ribeirinhos sobre a degradação desta vegetação. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2001.
- [154] Mauriel, Maria Cecilia Ornellas. Características biogeoquímicas do Canal do Funil, Estuário do Rio São Francisco, SE, Brasil. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2004.
- [155] Carvalho, M. E.; Fontes, A. L. Estudo ambiental da zona costeira sergipana como subsídio ao ordenamento territorial. Revista XV *Geonordeste*. **2006**, 2, 10-19.
- [156] Medeiros, Paulo Petter. Aporte fluvial, transformação e dispersão da matéria em suspensão e nutrientes no estuário do Rio São Francisco, após a construção da Usina Hidrelétrica do Xingó (AL/SE). Tese de doutorado. Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- [157] Semensatto Júnior, Décio Luis. O sistema estuarino do delta do São Francisco-SE: Análise ambiental com base no estudo de foraminíferos e tecambas. Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2006.

[158] Secretaria de Estado de Planejamento de Sergipe (SEPLAN). Diagnóstico sócio-econômico do Município do Brejo Grande. <http://www.seplan.se.gov.br/supes/module/tinyd0/index.php?id=13> (Acesso em 5 de Fevereiro de 2019).

[159] Santos, L. C. M.; Matos, H. R.; Schaeffer-Novelli, Y.; Cunha-Lignon, M.; Bitencourt, M. D.; Koedam, N.; Dahdouh-Guebas. Anthropogenic activities on mangrove áreas (São Francisco River Estuary, Brazil Northeast): A GIS-based analysis of CBERS and SPOT images to AID in local management. *Ocean and Coastal Management*. **2014**, 39-50.

[160] Uncles, R. J.; Stephens, J. A.; Harris, C. Estuaries of Southwest England: Salinity, suspended particulate matter, loss-on-ignition and morphology. *Progress in Oceanography*. **2015**, 137, 385-408.

[161] Silva, C. A.; Carmo, D. L. do. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. **2012**, 36 (4), 1211-1220.

[162] US-EPA, Test methods for evaluating solid waste (SW – 846), Final Uptades I, II, IIA, IIB, III, IIIA, IIB and IV. USEPA Office of Solid Waste abd Emergency Response. Washingtonm DC, 2009.

[163] Santos, Ewerton. Distribuição especial de HPA em sedimentos do estuário Piauí-Real. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil, 2015.

[164] Hansel, Fabrício Augusto. Análise de biomarcadores lipídicos em sedimentos de manguezais. Dissertação de mestrado. Universidade Federal e Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil, 2000.

- [165] Fang, J., Wu, F., Xiong, Y., Li, F., Du, X., An, Da.; Wang, L. Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon isotopic composition of n-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China. *Science of the Total Environment*. **2014**, 473-474, 410-421.
- [166] Comissão Europeia, Analytical Quality Control and Method Validation for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed. Document No. SANTE/11813/2017. 2017.
- [167] Ferreira, V. R.; Gouveia, C. D.; Silva, C. A.; Fernandes, A. N.; Grassi, M. T. Optimization of an analytical protocol for the extraction, fractionation and determination of aromatic and aliphatic hydrocarbons in sediments. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2012**, 23 (8), 1460-1468.
- [168] Melo-Magalhães, E. M.; Moura, A. N.; Medeiros, P. R. P.; Lima, E. L. R.; Koenig, M. L. Phytoplankton of the São Francisco River estuarine region (Northeastern Brazil): A study of its diversity. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*. **2011**, 15 (1), 95-105.
- [169] Vasco, Anderson Nascimento do. Indicadores de alteração hidrológica: O declínio das vazões no Baixo Rio São Francisco. Tese de doutorado. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Brasil, 2015.
- [170] Tundisi, J. G.; Tundisi, T. M. Limnologia. São Paulo: Oficina de Textos, 2008, p.381.
- [171] Turner, A.; Rawling, M. C. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. *Water Research*. **2001**, 35 (18), 4379-4389.

- [172] Oh, S.; Wang, Q.; Shin, W. S; Song, D. Effect of salting out on the desorption resistance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal sediment. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 225, 84-92.
- [173] Marini, M.; Frapiccini, E. Do Lagoon Area Sediments Act as Traps for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons? *Chemosphere*. **2014**, 111, 80-88.
- [174] Fronza, Lice. Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do estuário da Lagoa de Patos - RS. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2006.
- [175] Jennerjahn, T. C.; Ittekkot, V. Changes in organic matter from surface waters to continental slope sediments off the São Francisco River, eastern Brazil. *Marine Geology*. **1999**, 161, 129-140.
- [176] Neto, J. A. B.; Gingele, F. X.; Leipe, T.; Brehme, I. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Geology*. **2006**, 49, 1051-1063.
- [177] Diniz, M. T. M.; Santana, B. L. P.; Lima, L. P.; França, E. B.; Santos, F. F. S. dos.; Souza, R. M. e. Paisagens integradas dos municípios costeiros da foz do Rio São Francisco: Brejo Grande/SE e Piaçabuçu/AL. *Revista do Departamento de Geografia*. **2019**, 37, 108-121.
- [178] Heim, S.; Schwarzbauer, J. Pollution history revealed by sedimentary records: a review. *Environmental Chemistry Letters*. **2013**, 11, 255-270.
- [179] Olsen, C. R.; Cutshall, N. H.; Larsen, L. L. Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments. *Marine Chemistry*. **1982**, 11, 501-533.

- [180] Oliveira, Eduardo Negri de. Impacto de barragens sobre a dispersão de matéria e a sustentabilidade da pluma costeira do Rio São Francisco (AL/SE): Análise espacial e temporal por sensoriamento remoto. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2009.
- [181] Marin, V.; Moreno, M.; Vassalo, P.; Vezzulli, L.; Fabiano, M. Development of a multistep indicator-based approach (MIBA) for the assessment of environmental quality of harbours – ICES. *Journal of Marine Science*. **2008**, 65, 1436-1441.
- [182] Hedges, J. I.; Keil, R. G.; Cowie, G. L. Sedimentary diagenesis: organic perspectives with inorganic overlays. *Chemical Geology*. **1993**, 107, 487-492.
- [183] Wakeham, S. G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*. **1996**, 53, 187-205.
- [184] Bouloubassi, I.; Fillaux, J.; Saliot, A. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*. **2001**, 42 (12), 1335-1346.
- [185] Eglinton, T. I.; Eglinton, G. Molecular proxies for palaeoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters*. **2008**, 275, 1-16.
- [186] Wang, Y.; Fang, X.; Zhang, T.; Li, Y.; Wu, Y.; He, D.; Wang, Y. Predominance of even carbon-numbered n-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: implications for climate change. *Applied Geochemistry*. **2010**, 25, 1478-1486.
- [187] Ghosh, P. B.; Choudhury, A. Seasonal variation of aliphatic hydrocarbons in sediments of Hooghly estuary, north-east coast of India. *Tropical Ecology*. **2001**, 42 (1), 133-136.

- [188] Wang, J. Z.; Chen, T. H.; Zhu, C. Z.; Peng, S. C. Trace organic pollutants in sediments from Huaihe River, China: evaluation of sources and ecological risk. *Journal of Hydrology*. **2014**, 512, 463-469.
- [189] Mandalakis, M.; Polymenakou, P. N.; Tselepides, A.; Lampadariou, N. Distribution of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorinated pollutants in deep-sea sediments of the southern Cretan margin, eastern Mediterranean Sea: a baseline assessment. *Chemosphere*. **2014**, 106, 28-35.
- [190] Frena, M.; Bataglion, G. A.; Sandini, S. S.; Kuroshima, K. N.; Eberlin, M. N.; Madureira, L. A. S. Distribution and Sources of Aliphatic and Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Itajaí-Açu Estuarine System in Brazil. *Journal of the Brazilian Chemistry Society*. **2017**, 28 (4), 603-614.
- [191] Lima, M. B.; Feitosa, E. A.; Emídio, E. S.; Dórea, H. S.; Alexandre, M. R. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system. *Marine Pollution Bulletin*. **2012**, 64, 1721-1725.
- [192] Commendatore, M. G.; Nievas, M. L.; Amin, O.; Esteves, J. L. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Terra del Fuego, Patagonia, Argentina). *Marine Environmental Research*. **2012**, 74, 20-31.
- [193] Maciel, D. C.; Souza, J. R. B. de.; Taniguchi, S.; Bícago, M. C.; Schettini, C. A. F.; Zanardi-Lamardo, E. Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: Sources and spatial distribution. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 113, 566-571.
- [194] Barbosa, J. C. S.; Santos, L. G. G. V., Sant'Anna, M. V. S.; Souza, M. R. R.; Damasceno, F. C.; Alexandre, M. R. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in

the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 104, 343-346.

[195] Darilmaz, E. Aliphatic hydrocarbons in coastal sediments of the Northern Cyprus (Eastern Mediterranean). *Environmental Earth Sciences*. **2017**, 76, 220.

[196] Feng, J. L.; Yang, Z. F.; Niu, J. F.; Shen, Z. Y. Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons during the resuspension of Yangtze River sediments using a particle entrainment simulator. *Environmental Pollution*. **2007**, 149 (2), 193-200.

[197] Cardoso, F. D.; Dauner, A. L.; Martins, C. C. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. *Environmental Pollution*. **2016**, 214, 219-229.

[198] Souza, Michel Rubens dos Reis. Geoquímica orgânica do sistema estuarino Sergipe-Poxim: marcadores moleculares e poluição. Tese de doutorado. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil, 2019.

[199] Liu, N.; Li, X.; Zhang, D.; Liu, Q.; Xiang, L.; Liu, K.; Yan, D.; Li, Y. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic in surface sediments from the Nantong Coast, China. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 114 (1), 571-576.

[200] Maioli, O. L. G.; Rodrigues, K. C.; Knoppers, B. A.; Azevedo, D. A. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. *Journal Brazilian of Chemical Society*. **2010**, 21, 1543–1551.

[201] Keshavarzifard, M.; Zakaria, M. P.; Hwai, T. S. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to short-neck clam (*Paphia undulata*) from sediment matrices in

mudflat ecosystem of the west coast of Peninsular Malaysia. *Environmental Geochemistry and Health*. **2017**, 39 (3), 591-610.

[202] Zhang, D.; Liu, J.; Jiang, X.; Cao, K.; Yin, P.; Zhang, X. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from the Luan River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 102, 223-229.

[203] Huang, G. P.; Chen, Y. J.; Lin, T.; Tang, J. H.; Liu, D. Y.; Li, J.; Zhang, G. The distribution and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons of surface sediments in the intertidal zone of Bohai Bay, China. *China Environmental Science*. **2011**, 31 (11), 1856–1863 (in Chinese).

[204] Ramzi, A.; Habeeb, R. K.; Gireeshkumar, T. R.; Balachandran, K. K.; Jacob, C.; Chandramohanakumar. Dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Cochin estuary, India. *Marine Pollution Bulletin*. **2017**, 114 (2), 1081-1087.

[205] Hu, N.; Huang, P.; Liu, J.; Ma, D.; Shi, X.; Mao, J.; Liu, Y. Characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments in the Yellow River Estuary, China. *Environmental Earth Sciences*. **2014**, 71 (2), 873 – 883.

[206] Nascimento, R. A.; Almeida, M; Escobar, N. C. F.; Ferreira, S. C.; Mortatti, J.; Queiroz, A. F. S. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. **2017**, 119, 223-230.

[207] Adenji, A. O.; Okoh, O. O.; Okoh, A. I. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and sediment of Buffalo River Estuary, South Africa and their health risk assessment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **2019**, 76 (4), 657-669.

- [208] Zakaria, M. P.; Takada, H.; Tsutsumi, S.; Ohno, K.; Yamada, J.; Kound, E.; Kumata, H. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology*. **2002**, 36, 1907-1918.
- [209] Ding, S.; Xu, Y.; Wang, Y.; Zhang, X.; Zhao, L.; Ruan, J.; Wu, W. Spatial and temporal variability of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Yellow River-Dominated margin. *The Scientific World Journal*. **2014**, 654183, 1-9.
- [210] Luo, X. J.; Chen, S. J.; Mai, B. X.; Sheng, G. Y.; Fu, J. M.; Zeng, E. Y.. Distribution, source apportionment, and transport of PAHs in sediments from the Pearl River Delta and the northern South China Sea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **2008**, 55 (1), 11–20.
- [211] Chen, C. W.; Chen, C. F. Distribution, origin and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*. **2011**, 63, 417–423.
- [212] Dong, C. D.; Chen, C. F.; Chen, C. W. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial harbor sediments by GC–MS. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. **2012**, 9, 2175–2188.
- [213] Fakhradini, S. S.; Moore, F.; Keshavarzi, B.; Lahijanzadeh, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment of Hoor Al-Azim wetland, Iran: a focus on source apportionment, environmental risk assessment, and sediment-water portioning. *Environmental Monitoring and Assessment*. **2019**, 191-233.
- [214] Han, B.; Zheng, L.; Lin, F. Risk assessment and source apportionment of PAHs in surface sediments from Caofeidian Long Island, China. *Marine Pollution Bulletin*. **2019**, 145, 42-46.

- [215] Long, E. R.; MacDonald, D. D.; Smith, S. L.; Calder, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Journal of Environmental Management*. **1995**, 19, 18-97.
- [216] Ningjing, H.; Xuefa, S.; Huang, P.; Mao, J.; Liu, J.; Liu, Y.; Ma, D. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Liaodong Bay, Bohai Sea, China. *Environmental Science and Pollution Research*. **2010**, 18, 163-172.
- [217] Feng, J.; Shen, Z.; Niu, J.; Yang, Z. The role of sediment resuspension duration in release of PAHs. *Chinese Science Bulletin*. **2008**, 53, 18, 2777-2782.
- [218] Chen, C. F.; Chen, C. W.; Dong, C. D.; Kao, C. M. Assessment of toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Science of the Total Environment*. **2013**, 363-364, 1174-1181.
- [219] He, X.; Pang, Y.; Chen, B.; Feng, Z.; Ma, Y. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River estuary. *Marine Pollution Bulletin*. **2014**, 80, 52-58.
- [220] Fang, J.; Wu, F.; Xiong, Y.; Wang, S.; Yang, H. A comparison of the distribution and sources of organic matter in surface sediments collected from northwestern and southern plateau lakes in China. *Journal of Limnology*. **2017**, 76 (3).
- [221] Rodrigues, Denise Galinari Ferreira Rodrigues. Lípidos em sedimentos superficiais da plataforma continental do Espírito Santo, Brasil. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 2018.
- [222] Kim, G. B.; Maruya, K. A.; Lee, R. F.; Koh, C. H.; Tanabe, S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*. **1999**, 38, 7-17.

[223] Volkman, J. K.; Rohjans, D.; Rullkötter, J.; Scholz-Böttcher, B. M.; Liebezeit, G. Sources and diagenesis of organic matter in tidal flat sediments from the German Wadden Sea. *Continental Shelf Research*. **2000**, 20, 1139-1158.

[224] Simpson, C. D.; Mosi, A. A.; Cullen, W. R.; Reimer, K. J. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in surficial marine sediment from Kitimat harbor Canada. *Science of the Total Environment*. **1998**, 181, 265–278.

[225] Voluntary Children's Chemical Evaluation Program - VCCEP. n-alkane VCCEP Consortium. Errata and Clarification to n-Alkane Category: Decane, Undecane, Dodecane (CAS Nos. 124-18-5, 1120-21-4, 112-40-3), Tier 1 Pilot Submission, Docket Number OPPTS-00274D), American Chemistry Council, Voluntary Children's Chemical Evaluation Program, 2004.

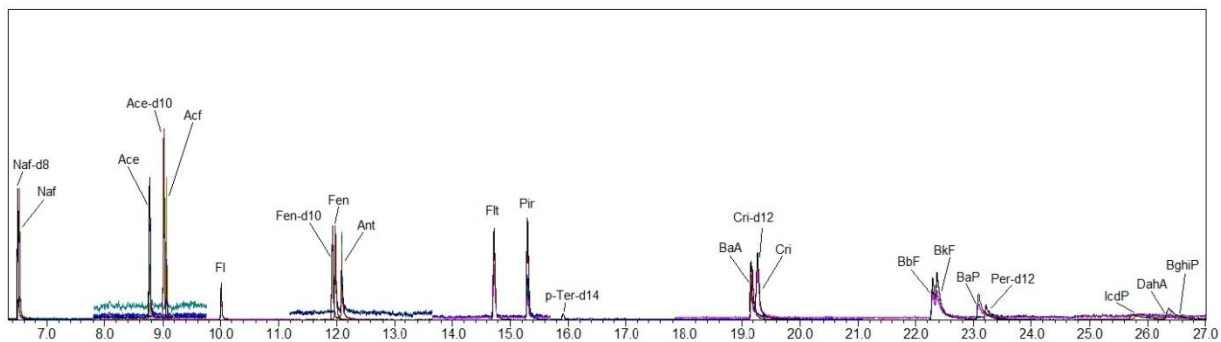
[226] Penteado, J. C. P.; El Seoud, O. A.; Carvalho, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. *Química Nova*. **2006**, 29 (5), 1038-1046.

[227] Lima, Camila Santos de Figueiredo. Do Cabeço ao Saramém: Um ensaio sobre degradação ambiental e economia da produção social em um município do Baixo São Francisco Sergipano. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2016.

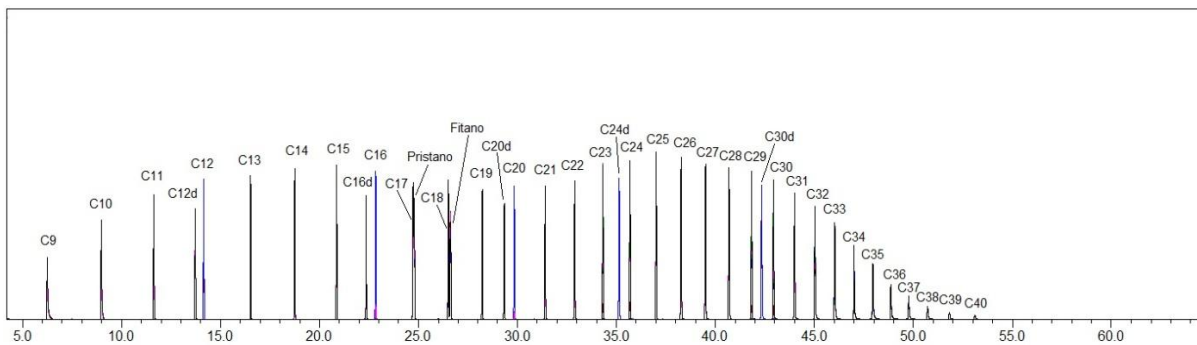
[228] Zambi, Maria Madalena. Representações moventes: Um estudo sobre Pixaim, a comunidade das dunas da Foz do Rio São Francisco, AL. Tese de doutorado. Porto Alegre, RS, 2017.

8.0. APÊNDICES (MATERIAL AUTORAL)

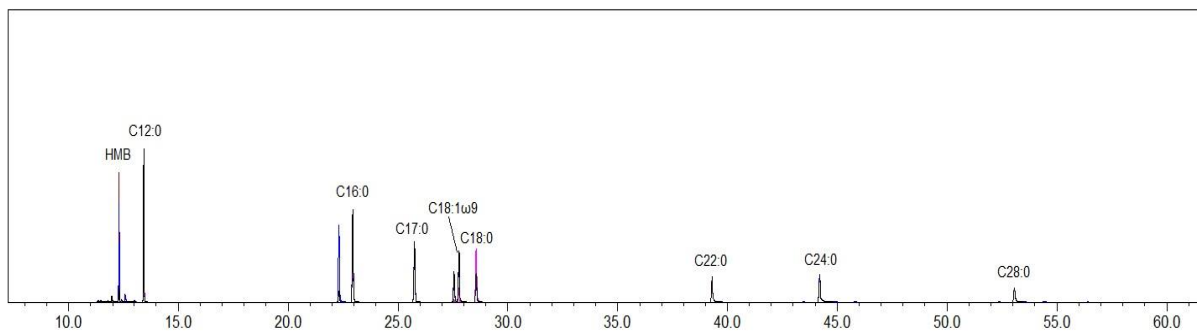
Apêndice A – Cromatograma da curva de calibração dos HPA.



Apêndice B – Cromatograma da curva de calibração dos HA.



Apêndice C – Cromatograma da curva de calibração dos ácidos graxos.



Apêndice C – Parâmetros da curva de calibração dos HA.

Composto	Coefficiente angular	Coefficiente linear	R (Coeficiente de correlação)
n-C ₉	0,621	0,006	1,000
n-C ₁₀	0,733	0,005	1,000
n-C ₁₁	0,772	0,006	1,000
n-C ₁₂ d	0,751	0,004	1,000
n-C ₁₂	0,807	0,005	1,000
n-C ₁₃	0,832	0,006	1,000
n-C ₁₄	0,869	0,013	1,000
n-C ₁₅	0,893	0,004	1,000
n-C ₁₆	0,887	0,006	1,000
n-C ₁₇	0,918	0,003	1,000
Pristano	0,888	0,002	1,000
n-C ₁₈	0,847	0,004	1,000
Fitano	0,930	4,593E-04	1,000
n-C ₁₉	0,846	0,002	1,000
n-C ₂₀ d	0,547	0,001	1,000
n-C ₂₀	0,836	0,005	1,000
n-C ₂₁	0,850	4,902E-05	1,000
n-C ₂₂	0,924	0,003	1,000
n-C ₂₃	1,032	0,001	1,000
n-C ₂₄ d	0,353	-0,002	1,000
n-C ₂₄	1,113	0,005	1,000
n-C ₂₅	1,138	0,004	1,000
n-C ₂₆	1,159	0,004	1,000
n-C ₂₇	1,111	0,001	1,000
n-C ₂₈	1,110	-0,001	1,000
n-C ₂₉	1,072	-0,004	1,000
n-C ₃₀ d	0,560	-0,006	1,000
n-C ₃₀	1,029	-0,008	1,000
n-C ₃₁	0,973	-0,012	1,000
n-C ₃₂	0,910	-0,016	1,000
n-C ₃₃	0,821	-0,020	1,000
n-C ₃₄	0,670	-0,022	1,000
n-C ₃₅	0,495	-0,013	0,999
n-C ₃₆	0,352	-0,010	0,999
n-C ₃₇	0,227	-0,005	0,999
n-C ₃₈	0,162	-0,004	0,999
n-C ₃₉	0,101	-0,001	0,997
n-C ₄₀	0,075	-2,602E-04	0,994

Apêndice D – Parâmetros da curva de calibração dos HPA.

	Coeficiente angular	Coeficiente linear	R (Coeficiente de correlação)
Naftaleno-d ₈	3,705	-0,263	0,998
Naftaleno	2,193	0,482	0,998
Acenaftileno	1,079	-0,077	0,999
Acenafteno-d ₁₀	7,091	-0,071	0,998
Acenafteno	4,318	-0,120	0,999
Fluoreno	1,769	-0,085	0,998
Fenantreno-d ₁₀	3,681	-0,184	0,998
Fenantreno	2,670	-0,006	0,999
Antraceno	2,423	-0,096	0,999
Fluoranteno	5,758	-0,185	0,999
Pireno	6,516	-0,083	0,999
Benzo[a]Antraceno	4,882	-0,496	0,996
Criseno-d ₁₂	4,643	-0,599	0,999
Criseno	7,983	-0,510	0,995
Benzo[b]Fluoranteno	3,326	-0,398	0,993
Benzo[k]Fluoranteno	8,089	-0,760	0,995
Benzo[a]Pireno	4,498	-0,652	0,998
Perileno-d ₁₂	1,969	-0,267	0,999
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	2,303	-0,565	0,999
Dibenzo[a,h]Antraceno	0,680	-0,265	0,991
Benzo[g,h,i]Perileno	2,591	-0,233	0,993

Apêndice E – Parâmetros da curva de calibração dos ácidos graxos metilados.

Composto	Coeficiente angular	Coeficiente linear	R (Coeficiente de correlação)
n-C _{12:0}	0,322	-0,008	1,000
n-C _{16:0}	0,343	-0,023	0,999
n-C _{17:0}	0,239	-0,022	0,999
n-C _{18:1}	0,099	-0,009	0,999
n-C _{18:0}	0,232	-0,022	0,999
n-C _{22:0}	0,137	-0,026	0,995
n-C _{24:0}	0,152	-0,034	0,993
n-C _{28:0}	0,071	-0,024	0,979

Apêndice F – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os HPA estudados.

HPA	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)	HPA	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)
Naftaleno	0,15	0,45	Benzo[a]Antraceno	0,12	0,37
Acenaftileno	0,27	0,82	Criseno	0,11	0,33
Acenafteno	0,12	0,36	Benzo[b]Fluoranteno	0,30	0,92
Fluoreno	0,33	1,00	Benzo[k]Fluoranteno	0,26	0,79
Fenantreno	0,45	1,38	Benzo[a]Pireno	0,33	0,99
Antraceno	0,83	2,53	Indeno[1,2,3-cd]Perileno	0,17	0,52
Fluoranteno	0,47	1,42	Dibenzo[a,h]Antraceno	0,68	2,06
Pireno	0,10	0,30	Benzo [g,h,i] Perileno	0,24	0,74

Apêndice G – Recuperações e coeficiente de variação do método de extração por ultrassom para a determinação de HA em sedimentos superficiais.

Nível de concentração Hidrocarbonetos alifáticos	0,1 µg/g		1,0 µg/g	
	Rec. (%)	C.V (%)	Rec. (%)	C.V (%)
n-C ₉	21,61	7,55	66,72	12,90
n-C ₁₀	30,97	20,27	83,98	11,52
n-C ₁₁	43,25	7,86	95,00	10,54
n-C ₁₂	53,38	19,20	99,90	10,67
n-C ₁₃	67,05	14,56	104,20	9,81
n-C ₁₄	87,39	15,08	108,52	7,48
n-C ₁₅	103,71	12,84	112,43	4,24
n-C ₁₆	122,26	15,14	115,56	2,32
n-C ₁₇	123,84	18,53	112,80	3,08
Pristano	125,05	13,13	122,87	6,06
n-C ₁₈	124,05	17,52	116,42	5,01
Fitano	130,58	13,16	119,10	7,93
n-C ₁₉	125,98	17,35	122,60	6,71
n-C ₂₀	123,94	15,03	121,17	6,85
n-C ₂₁	127,27	12,24	124,12	8,04
n-C ₂₂	110,43	12,57	121,72	7,77
n-C ₂₃	106,94	10,79	125,63	8,53
n-C ₂₄	93,25	9,43	124,40	8,21
n-C ₂₅	84,27	7,63	126,27	8,74
n-C ₂₆	79,28	6,80	124,32	7,43
n-C ₂₇	77,49	4,77	124,04	9,33
n-C ₂₈	75,52	5,82	121,78	9,56
n-C ₂₉	78,77	6,02	127,03	11,25
n-C ₃₀	77,94	7,32	125,57	10,36
n-C ₃₁	69,62	13,05	124,29	12,03
n-C ₃₂	85,77	10,96	128,01	12,44
n-C ₃₃	87,11	7,75	128,79	12,95
n-C ₃₄	96,70	12,52	125,21	13,40
n-C ₃₅	106,03	13,92	126,01	11,52
n-C ₃₆	98,34	17,46	119,45	14,82
n-C ₃₇	111,61	18,14	127,69	10,53
n-C ₃₈	115,88	19,66	121,71	14,46
n-C ₃₉	124,81	14,28	126,84	13,94
n-C ₄₀	120,25	17,24	116,76	14,05
n-C _{12d}	66,32	0,55	99,83	16,87
n-C _{20d}	96,83	13,16	119,56	9,69
n-C _{24d}	97,32	7,09	120,97	11,10
n-C _{30d}	95,29	6,05	118,29	12,70

Rec. – Recuperação; C.V – Coeficiente de variação.

Apêndice H – Recuperações e coeficiente de variação do método de extração por ultrassom para a determinação de HPA em sedimentos superficiais.

Nível de concentração HPA	5 ng g ⁻¹		50 ng g ⁻¹	
	Rec. (%)	C.V (%)	Rec. (%)	C.V (%)
Naftaleno	114,6	8,5	99,0	14,4
Acenaftileno	105,4	13,6	83,8	12,7
Acenafteno	59,4	7,6	90,6	4,1
Fluoreno	78,1	10,2	89,9	1,8
Fenantreno	93,0	15,6	88,2	3,0
Antraceno	115,8	16,6	87,6	2,1
Fluoranteno	112,2	6,8	79,5	2,3
Pireno	111,3	7,5	77,8	0,2
Benzo[a]Antraceno	105,6	8,6	72,0	2,2
Criseno	105,3	9,7	126,9	6,5
Benzo[b]Fluoranteno	99,1	9,8	76,2	0,3
Benzo[k]Fluoranteno	116,1	18,8	81,9	0,4
Benzo[a]Pireno	87,7	3,7	73,3	3,3
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	83,1	10,3	78,1	1,1
Dibenzo(a,h)Antraceno	62,3	1,6	91,7	11,6
Benzo[ghi]Perileno	88,7	6,8	78,6	1,0
Naftaleno-d ₈	84,0	3,6	91,1	8,5
Acenaftileno-d ₁₀	89,1	7,5	91,4	3,6
Fenantreno-d ₁₀	108,3	3,9	91,9	0,1
Criseno-d ₁₂	87,6	10,3	81,2	2,1
Perileno-d ₁₂	95,6	16,1	64,6	8,9

Rec. – Recuperação; C.V – Coeficiente de variação.

Apêndice I – Teor de salinidade encontrado nas regiões amostradas no estuário do Rio São Francisco.

Salinidade (‰)			
Período seco		Período chuvoso	
P1	6	P1	11
P2	5	P2	6
P3	3	P3	6
P4	4	P4	4
P5	3	P5	5
P6	3	P6	1
P7	2	P7	2
P8	2	P8	1
P9	2	P9	0
P10	1	P10	0
P11	0	P11	1

Apêndice J – Granulometria (%) encontrada nas amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco.

Período seco			Período chuvoso		
Amostras	Silte e Argila (%)	Areia (%)	Amostras	Silte e Argila (%)	Areia (%)
P1	0,94	99,06	P1	1,80	98,20
P2	2,10	97,90	P2	0,56	99,44
P3	1,84	98,15	P3	14,99	85,01
P4	1,04	98,96	P4	2,84	97,16
P5	19,09	80,61	P5	3,60	96,40
P6	0,71	99,29	P6	0,54	99,46
P7	44,45	55,54	P7	24,56	75,44
P8	15,62	84,37	P8	0,37	99,63
P9	1,70	98,29	P9	0,33	99,67
P10	0,58	99,42	P10	1,37	98,63
P11	3,57	96,43	P11	0,05	99,95

Apêndice K – Concentrações individuais dos HA ($\mu\text{g g}^{-1}$) presentes nas amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco no período seco.

Composto	Amostra										
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
n-C ₉	0,005236	0,006511	<LD	0,009668	<LD	0,015905	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₀	0,001316	0,001479	<LD	0,000564	<LD	0,005954	0,000247	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₁	0,039418	0,038462	0,028604	0,014569	0,026396	0,126064	0,038221	0,035347	0,023187	0,034043	0,031758
n-C ₁₂	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,000677	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₃	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,000947	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₄	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008315	0,001941	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₅	<LD	<LD	0,000465	<LD	0,00033	<LD	0,027103	0,007865	-0,00042	<LD	<LD
n-C ₁₆	0,001759	<LD	0,005448	0,000276	0,001842	<LD	0,06328	0,042743	0,001783	0,00033	<LD
n-C ₁₇	0,002963	<LD	0,010674	0,004549	0,015355	0,003382	0,082315	0,068189	0,002511	0,002437	0,001033
Pristano	<LD	<LD	0,00046	<LD	0,003106	<LD	0,01296	0,013562	<LD	4,09E-05	<LD
n-C ₁₈	0,012789	<LD	0,02173	0,019191	0,032734	0,00847	0,065672	0,075654	0,009126	0,009601	0,005319
Fitano	0,002875	0,001093	0,009082	0,003883	0,017547	0,005753	0,032631	0,034454	0,003889	0,005234	0,003433
n-C ₁₉	0,007569	0,000488	0,015211	0,010902	0,023424	0,012628	0,04846	0,03867	0,008574	0,009307	0,006889
n-C ₂₀	0,009075	0,000412	0,012411	0,026495	0,022141	0,016097	0,041017	0,031363	0,01324	0,008826	0,009174
n-C ₂₁	0,008671	0,003277	0,010504	0,011687	0,015878	0,025391	0,040942	0,028343	0,014363	0,007562	0,011114
n-C ₂₂	0,00923	0,005602	0,007899	0,028224	0,018509	0,036589	0,036918	0,025599	0,022908	0,007639	0,014289
n-C ₂₃	0,010404	0,011278	0,010973	0,013729	0,018524	0,061221	0,052176	0,044606	0,027815	0,010226	0,020242
n-C ₂₄	0,013198	0,024475	0,014433	0,024939	0,020823	0,095351	0,039382	0,027872	0,035368	0,015945	0,027204
n-C ₂₅	0,020665	0,050433	0,025535	0,025491	0,036141	0,123781	0,0792	0,058588	0,036325	0,023345	0,031853

<LD – Abaixo do limite de detecção.

Composto	Amostra										
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
n-C ₂₆	0,024505	0,076387	0,028766	0,036064	0,037106	0,141898	0,051211	0,039872	0,033417	0,029154	0,036264
n-C ₂₇	0,028325	0,127603	0,036985	0,032737	0,051028	0,140751	0,114936	0,086777	0,028407	0,032736	0,036224
n-C ₂₈	0,02479	0,116819	0,028642	0,031728	0,036242	0,123243	0,063172	0,048049	0,022417	0,027562	0,033051
n-C ₂₉	0,024111	0,247899	0,035969	0,036572	0,062376	0,112537	0,23499	0,240143	0,018985	0,027924	0,029946
n-C ₃₀	0,019801	0,124716	0,023228	0,02848	0,029378	0,097317	0,069211	0,044075	0,01749	0,022091	0,027351
n-C ₃₁	0,022963	0,210219	0,031657	0,040626	0,047427	0,083615	0,294694	0,172684	0,017134	0,022395	0,022964
n-C ₃₂	0,016345	0,099215	0,018581	0,021882	0,022592	0,067162	0,06307	0,031028	0,015431	0,017163	0,019646
n-C ₃₃	0,019596	0,115968	0,024582	0,028851	0,033996	0,061718	0,207671	0,085654	0,017033	0,018379	0,018078
n-C ₃₄	0,020887	0,080016	0,02096	0,026058	0,023309	0,063697	0,046374	0,025737	0,019478	0,019312	0,020277
n-C ₃₅	0,017185	0,081959	0,019649	0,021296	0,022991	0,051444	0,108034	0,036637	0,016068	0,016078	0,016337
n-C ₃₆	0,017745	0,069642	0,017857	0,021994	0,019054	0,05156	0,033548	0,021344	0,016584	0,016616	0,016595
n-C ₃₇	0,014015	0,068859	0,01401	0,016883	0,016166	0,042747	0,076908	0,025269	0,011604	0,012406	0,012455
n-C ₃₈	0,015728	0,063012	0,015331	0,019334	0,016579	0,04223	0,036925	0,024406	0,013536	0,014145	0,013797
n-C ₃₉	0,008123	0,056173	0,008112	0,014582	0,009871	0,020923	0,042837	0,022326	0,006577	0,00687	0,006655
n-C ₄₀	0,002553	0,04537	0,003415	0,006241	0,004662	0,012823	0,007754	0,004809	0,003057	0,003022	0,003394
ΣHA (µg g ⁻¹)	0,421838	1,727364	0,501174	0,577496	0,682421	1,650246	2,1218	1,443609	0,456306	0,420389	0,475342
Σn-alcanos (µg g ⁻¹)	0,418963	1,726271	0,491632	0,573613	0,663032	1,644494	2,076208	1,395592	0,452417	0,415114	0,471909

<LD – Abaixo do limite de detecção.

Apêndice L – Concentrações individuais dos HA ($\mu\text{g g}^{-1}$) presentes nas amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco no período chuvoso.

Composto	Amostra										
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
n-C ₉	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₀	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₁	0,010049	0,006902	0,008884	0,008929	0,005725	0,008941	0,00915	0,007888	0,031697	0,036826	0,036733
n-C ₁₂	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₃	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₄	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₅	<LD	<LD	2,26E-05	0,000825	0,000282	<LD	0,003655	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₆	0,00144	<LD	0,002859	0,000989	0,000713	<LD	0,006734	0,004144	<LD	0,003291	<LD
n-C ₁₇	0,001644	0,000143	0,00986	0,008759	0,001567	0,000562	0,01361	0,002641	0,000336	0,005421	<LD
Pristano	<LD	<LD	0,001277	0,000363	<LD	0,000643	8,05E-05	<LD	<LD	0,000301	<LD
n-C ₁₈	0,009454	0,002153	0,011261	0,008743	0,002344	0,003503	0,013411	0,00748	0,00335	0,011162	0,00038
Fitano	0,003204	0,001022	0,005522	0,003144	0,001805	0,001544	0,00495	0,002629	0,001895	0,005424	0,001259
n-C ₁₉	0,005476	0,001341	0,007359	0,00785	0,00145	0,003191	0,01498	0,002698	0,001886	0,007825	0,000648
n-C ₂₀	0,011759	0,001608	0,006812	0,011762	0,000459	0,004156	0,011928	0,006133	0,004199	0,013255	0,001203
n-C ₂₁	0,008047	0,002639	0,006597	0,009937	0,003816	0,006517	0,017431	0,004427	0,004043	0,01466	0,002833
n-C ₂₂	0,012074	0,002408	0,005297	0,01265	0,001712	0,005781	0,010636	0,006856	0,005458	0,018242	0,00254
n-C ₂₃	0,008664	0,002717	0,009002	0,015104	0,005512	0,007424	0,019751	0,004906	0,006024	0,019103	0,006047
n-C ₂₄	0,013162	0,003441	0,008839	0,013439	0,002186	0,009935	0,011922	0,005784	0,012136	0,024325	0,013065
n-C ₂₅	0,016235	0,005049	0,022702	0,030411	0,007892	0,012783	0,036671	0,007433	0,01695	0,027416	0,029796

<LD – Abaixo do limite de detecção.

Composto	Amostra										
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
n-C ₂₆	0,023432	0,006573	0,019987	0,017799	0,005445	0,015077	0,021104	0,009938	0,025038	0,031289	0,039758
n-C ₂₇	0,024442	0,008338	0,0432	0,060032	0,013113	0,017889	0,05842	0,010581	0,027617	0,034787	0,070585
n-C ₂₈	0,024416	0,007835	0,026754	0,028185	0,007995	0,017375	0,02736	0,01112	0,02785	0,032875	0,056055
n-C ₂₉	0,02241	0,009933	0,08676	0,230317	0,022063	0,018277	0,136332	0,011987	0,02672	0,036366	0,12882
n-C ₃₀	0,020443	0,00964	0,027816	0,027908	0,010308	0,017854	0,033565	0,012655	0,025346	0,029998	0,058614
n-C ₃₁	0,021198	0,012498	0,079329	0,071183	0,02402	0,018527	0,180955	0,013885	0,023319	0,032757	0,1327
n-C ₃₂	0,016639	0,011912	0,024639	0,01817	0,012601	0,016439	0,032503	0,013101	0,019116	0,022674	0,04404
n-C ₃₃	0,018564	0,015331	0,049129	0,030067	0,023135	0,018398	0,136129	0,015742	0,019639	0,026202	0,043026
n-C ₃₄	0,020732	0,018204	0,025813	0,020325	0,018473	0,020328	0,030369	0,018824	0,021119	0,023989	0,038078
n-C ₃₅	0,016196	0,015218	0,026854	0,020521	0,017676	0,016932	0,075215	0,015358	0,017318	0,021604	0,032727
n-C ₃₆	0,021711	0,015893	0,023236	0,017309	0,015664	0,017604	0,023949	0,016161	0,017796	0,019926	0,030362
n-C ₃₇	0,012034	0,011227	0,025622	0,013603	0,013024	0,012837	0,046717	0,011752	0,012625	0,015126	0,026892
n-C ₃₈	0,014035	0,013497	0,025882	0,014646	0,014628	0,014965	0,027348	0,0136	0,014732	0,016869	0,023538
n-C ₃₉	0,006899	0,005957	0,020257	0,007724	0,008849	0,007656	0,032145	0,006948	0,007975	0,009365	0,015348
n-C ₄₀	0,002943	0,002365	0,01924	0,003275	0,004897	0,003734	0,006336	0,002689	0,003692	0,004782	0,008855
ΣHA (µg g ⁻¹)	0,367302	0,193845	0,630809	0,71397	0,247356	0,298873	1,043359	0,24736	0,377876	0,54586	0,843903
Σn-alcanos (µg g ⁻¹)	0,362658	0,192823	0,62401	0,710464	0,245552	0,29253	1,038329	0,244731	0,375981	0,540135	0,842644

<LD – Abaixo do limite de detecção.

Apêndice M – Concentrações individuais dos HPA (ng g⁻¹) presentes nas amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco no período seco.

Composto	Amostras										
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
Naftaleno	8,68	9,78	7,56	4,12	6,39	28,63	10,08	7,41	6,34	8,19	8,84
Acenaftlieno	<LQ	<LQ	0,83	<LQ	<LQ	1,88	1,17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Acenafteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,53	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Fluoreno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,53	1,10	<LQ	<LQ	<LQ
Fenantreno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,92	<LQ	11,10	7,18	<LQ	<LQ	<LQ
Antraceno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Fluoranteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,15	1,47	18,28	3,15	2,32	<LQ	3,82
Pireno	<LQ	0,45	0,79	0,52	2,25	2,09	31,94	3,23	4,75	1,24	6,85
Benzo[a]antraceno	0,94	0,60	0,76	0,65	0,75	1,65	1,28	1,13	0,85	0,91	3,60
Criseno	1,48	0,43	0,41	0,37	0,74	1,25	1,69	0,72	0,58	0,65	2,98
Benzo[b]fluoranteno	3,86	<LQ	0,93	<LQ	1,30	1,85	2,94	2,13	<LQ	0,95	5,14
Benzo[k]fluoranteno	1,93	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,64	1,12	0,97	<LQ	<LQ	4,07
Benzo[a]pireno	1,31	1,23	1,61	1,42	9,23	2,34	59,15	31,63	<LQ	1,09	4,37
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2,82	1,76	1,94	1,54	1,58	4,78	2,21	2,08	1,27	1,62	5,02
Dibenzo[a,h]antraceno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,38	2,16	3,54	<LQ	<LQ	6,84
Benzo[g,h,i]perileno	2,32	<LQ	0,80	1,97	0,91	1,94	2,65	1,39	<LQ	0,92	3,06
ΣHPAs (ng g ⁻¹)	23,33	14,24	15,64	10,61	28,23	54,41	148,36	65,66	16,11	15,57	54,61

<LQ – Abaixo do limite de quantificação.

Apêndice N – Concentrações individuais dos HPA (ng g⁻¹) presentes nas amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco no período chuvoso.

Composto	Amostras										
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
Naftaleno	<LQ	<LQ	2,64	<LQ	4,14	<LQ	6,27	2,64	7,33	7,26	7,28
Acenaftlieno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,86	0,92	<LQ	0,83	<LQ	<LQ
Acenafteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Fluoreno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Fenantreno	<LQ	<LQ	2,07	<LQ	1,95	<LQ	3,86	<LQ	<LQ	1,48	<LQ
Antraceno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Fluoranteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,82	<LQ	3,93	<LQ	<LQ	2,16	<LQ
Pireno	<LQ	0,79	1,05	1,34	2,62	2,28	3,37	1,04	0,92	3,07	1,11
Benzo[a]antraceno	1,00	0,77	0,71	1,07	1,55	0,56	0,86	0,65	0,64	1,23	1,15
Criseno	0,78	0,56	0,53	0,97	1,30	0,47	0,58	0,44	0,54	0,80	0,68
Benzo[b]fluoranteno	1,06	0,96	1,07	1,98	3,68	<LQ	2,39	<LQ	<LQ	1,44	1,19
Benzo[k]fluoranteno	0,97	<LQ	0,71	1,30	1,37	<LQ	0,92	<LQ	<LQ	<LQ	1,02
Benzo[a]pireno	1,01	1,26	19,94	14,04	4,50	<LQ	1,62	<LQ	<LQ	1,31	1,04
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,76	1,31	1,58	1,73	2,12	2,02	1,74	1,21	1,46	1,91	1,76
Dibenzo[a,h]antraceno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,40	2,74	<LQ	2,76	2,26	<LQ	<LQ
Benzo[g,h,i]perileno	1,30	<LQ	0,84	1,58	2,18	0,82	1,27	<LQ	<LQ	0,92	0,86
ΣHPAs (ng g ⁻¹)	7,89	5,65	31,15	24,01	30,63	10,14	27,73	8,74	13,97	21,58	16,08

<LQ – Abaixo do limite de quantificação.

Apêndice O – Concentrações individuais dos ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$) presentes nas amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco no período seco.

Composto	Amostras										
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
n-C _{9:0}	0,03	0,05	0,03	0,03	0,06	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,03
n-C _{10:0}	0,03	0,05	0,03	0,03	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
n-C _{11:0}	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
n-C _{12:0}	0,03	0,06	0,04	0,06	0,14	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03
n-C _{13:0}	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
n-C _{14:0}	0,06	0,18	0,13	0,12	0,19	0,05	0,08	0,09	0,06	0,05	0,04
n-C _{14:Me}	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02
n-C _{15:0}	0,03	0,08	0,05	0,07	0,08	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,02
n-C _{16:0}	0,28	0,62	0,42	0,40	0,49	0,16	0,23	0,29	0,25	0,18	0,12
n-C _{17:0}	0,05	0,11	0,06	0,07	0,06	0,13	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05
n-C _{18:1}	0,06	0,15	0,07	0,09	0,09	0,14	0,08	0,08	0,07	0,06	0,06
n-C _{18:0}	0,15	0,31	0,16	0,17	0,13	0,17	0,10	0,13	0,21	0,13	0,10
n-C _{20:0}	0,05	0,09	0,05	0,05	0,05	0,13	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
n-C _{22:0}	0,10	0,18	0,10	0,10	0,11	0,26	0,10	0,11	0,10	0,10	0,10
n-C _{24:0}	0,11	0,21	0,11	0,11	0,12	0,30	0,11	0,13	0,11	0,11	0,11
n-C _{26:0}	0,11	0,21	0,11	0,11	0,11	0,30	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11
n-C _{28:0}	0,17	0,32	0,17	0,17	0,17	0,45	0,17	0,18	0,17	0,17	0,17
Σ Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,30	2,73	1,58	1,63	1,94	2,36	1,32	1,46	1,40	1,20	1,06

<LD – Abaixo do limite de detecção.

Apêndice P – Concentrações individuais dos ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$) presentes nas amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco no período chuvoso.

Composto	Amostras										
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
n-C _{9:0}	0,03	0,02	0,04	0,04	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02
n-C _{10:0}	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02
n-C _{11:0}	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
n-C _{12:0}	0,03	0,02	0,06	0,07	0,03	0,03	0,07	0,02	0,03	0,03	0,03
n-C _{13:0}	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
n-C _{14:0}	0,07	0,06	0,26	0,28	0,05	0,08	0,09	0,03	0,07	0,06	0,05
n-C _{14-Me}	0,02	0,02	0,05	0,06	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02
n-C _{15:0}	0,03	0,07	0,12	0,10	0,03	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04
n-C _{16:0}	0,19	0,21	0,65	1,00	0,15	0,27	0,28	0,16	0,26	0,20	0,28
n-C _{17:0}	0,05	0,06	0,08	0,11	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05
n-C _{18:1}	0,06	0,06	0,09	0,11	0,06	0,07	0,07	0,05	0,07	0,06	0,07
n-C _{18:0}	0,09	0,14	0,19	0,31	0,11	0,16	0,14	0,12	0,28	0,15	0,23
n-C _{20:0}	0,05	0,05	0,07	0,12	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05
n-C _{22:0}	0,10	0,10	0,13	0,22	0,11	0,10	0,13	0,09	0,10	0,10	0,10
n-C _{24:0}	0,11	0,11	0,14	0,23	0,13	0,11	0,15	<LD	0,11	0,11	0,11
n-C _{26:0}	0,11	0,11	0,14	0,27	0,12	0,11	0,13	<LD	0,11	0,11	0,11
n-C _{28:0}	0,17	0,17	0,20	0,56	0,18	0,17	0,19	<LD	0,17	0,17	<LD
Σ Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,16	1,26	2,30	3,55	1,17	1,32	1,57	0,67	1,45	1,23	1,22

<LD – Abaixo do limite de detecção.

Apêndice Q – Índices e razões diagnósticas dos hidrocarbonetos alifáticos para as amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco.

Período seco							Período chuvoso						
Amostra	IPC (C ₂₄ -C ₃₅)	RTA	LMW/HMW	Pri/Fit	<i>n</i> -alcanos/C ₁₆	Cmax	Amostra	IPC (C ₂₄ -C ₃₅)	RTA	LMW/HMW	Pri/Fit	<i>n</i> -alcanos/C ₁₆	Cmax
P1	1,67	35,53	0,24	-	238,17	C11	P1	1,50	42,37	0,12	-	251,84	C29
P2	2,40	-	0,03	-	-	C29	P2	1,73	-	0,07	-	-	C34
P3	1,94	13,19	0,24	0,05	90,23	C27	P3	3,45	19,44	0,08	0,23	218,25	C27
P4	1,65	336,15	0,18	-	2079,33	C31	P4	5,28	60,10	0,07	0,12	718,56	C29
P5	1,65	51,12	0,23	0,18	359,91	C29	P5	2,84	21,92	0,05	-	344,43	C31
P6	4,69	-	0,13	-	-	C26	P6	1,59	-	0,07	0,42	-	C34
P7	4,69	2,13	0,22	0,40	32,81	C31	P7	5,97	8,97	0,08	0,02	154,20	C31
P8	4,71	2,59	0,28	0,39	32,65	C29	P8	1,57	6,48	0,14	-	59,06	C34
P9	1,40	51,15	0,15	-	253,76	C25	P9	1,51	-	0,12	-	-	C11
P10	1,61	220,31	0,18	0,01	1258,62	C11	P10	1,63	26,89	0,17	0,06	164,12	C11
P11	1,42	-	0,13	-	-	C26	P11	2,63	-	0,05	-	-	C31

IPC – Índice Preferencial de Carbono; RTA – Razão terrestre/aquático; LMW – HA de menor massa molecular; HMW – HA de maior massa molecular; Pri – Pristano; Fit – Fitano; Cmax – *n*-alcano de maior concentração.

Apêndice R – Índice e razão diagnóstica dos ácidos graxos para as amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco.

Período seco			Período chuvoso		
Amostra	Cmax	RTA	Amostra	Cmax	RTA
P1	C16	1,07	P1	C16	1,36
P2	C16	0,86	P2	C16	1,33
P3	C16	0,67	P3	C16	0,50
P4	C16	0,68	P4	C16	0,79
P5	C16	0,49	P5	C28	1,89
P6	C28	4,04	P6	C16	1,06
P7	C16	1,12	P7	C16	1,08
P8	C16	1,01	P8	C16	-
P9	C16	1,10	P9	C18	1,06
P10	C16	1,48	P10	C16	1,41
P11	C28	2,04	P11	C16	0,61

Cmax – Ácido graxo de maior concentração; RTA – Razão terrestre/aquático.

Apêndice S – Índice e razões diagnósticas dos HPA para as amostras de sedimento superficial do estuário do Rio São Francisco no período chuvoso.

Período seco						Período chuvoso					
Amostra	LMW/HMW	Flt/(Flt + Pir)	BaA/(BaA + Chr)	IcdP/(IcdP + BghiP)	BaP/BghiP	Amostra	LMW/HMW	Flt/(Flt + Pir)	BaA/(BaA + Chr)	IcdP/(IcdP + BghiP)	BaP/BghiP
P1	0,91	-	0,39	0,55	0,56	P1	0,29	-	0,56	0,58	0,78
P2	3,77	-	0,58	-	-	P2	0,60	-	0,58	-	-
P3	1,96	-	0,65	0,71	2,01	P3	0,29	-	0,57	0,65	23,68
P4	1,15	-	0,64	0,44	0,72	P4	0,16	-	0,53	0,52	8,91
P5	1,17	0,49	0,50	0,63	10,10	P5	0,88	0,52	0,54	0,49	2,07
P6	2,22	0,41	0,57	0,71	1,21	P6	0,82	-	0,55	0,71	-
P7	1,11	0,36	0,43	0,46	22,33	P7	2,49	0,54	0,60	0,58	1,27
P8	0,57	0,49	0,61	0,60	22,70	P8	1,20	-	0,60	-	-
P9	11,73	0,33	0,59	-	-	P9	2,76	-	0,54	-	-
P10	2,40	-	0,58	0,64	1,19	P10	2,87	0,41	0,60	0,68	1,42
P11	0,92	0,36	0,55	0,62	1,43	P11	1,74	-	0,63	0,67	1,22

BMM – HPA de menor massa molecular.

AMM – HPA de maior massa molecular.

Flt – Fluoranteno; **Pir** – Pireno; **BaA** – Benzo[a]Antraceno; **Cri** – Criseno; **IcdP** – Indeno[1,2,3-c,d]Perileno; **BghiP** – Benzo[g,h,i]Perileno; **BaP** – Benzo[a]Pireno.